MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

BIBLIOTHEK
No 2400
DER W.r HANDELS-AKADEMIE

I. BAND.

JAHRGANG 1880.

WIEN
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.
1881.

608.653-B.Neu-Per
1
1880

ÖSTERR. NATIONAL BIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Weidel, H. und **Herzig,** J., Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. III. Lutidin 1
Hönig, M., Über eine neue Isomere der Gluconsäure 48
Exner, F., Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente . . . 56
Jahn, H., Über die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff 75
Herth, R., Synthese des Biguanid's 88
Barth, L. v. und **Kretschy,** M., Untersuchungen über das Pikrotoxin 99
Eder, J. M., Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen 137
— Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker 140
Sommaruga, E. v., Über das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak 145
Maly, R. und **Andreasch,** R., Über die Zersetzung von Nitrososulfhydantoin durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure 163
Suida, W. und **Plohn,** S., Über das Ortho-Äthylphenol 175
Skraup, H., Über die Cinchomeronsäure 184
Ciamician, G. L., Zur Kenntniss des Aldehydharzes 193
Maly, Richard, Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden, besonders von Dolium galea 205
Lippmann, E. und **Lange,** R., Über Oxycuminsäure 216
Lippmann, E., Notiz über die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Verbindungen 220
Goldschmiedt, Guido, Über das Idryl 221
Senhofer, C. und **Brunner,** C., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren 236
Gröger, Max, Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms 242
Hönig, M., Über die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol. I 251
Kariof, K., Über das Dipropylresorcin und einige Derivate desselben . 258
Etti, C., Über die Gerbsäure der Eichenrinde 262

Seite

Weidel, H. und **Ciamician,** G., Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleims bei der trockenen Destillation 279
Janovsky, J. V., Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen 298
Fleissner, F., Über die Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten 313
Skraup, Zd. H., Eine Synthese des Chinolins 316
Spitzer, F. V., Zur Kenntniss der Campherchloride 319
Eder, J. M., Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers 327
Benedikt, R., Über Dibromhydrochinon 345
— Über Bromoxylderivate des Benzols. II 349
Habermann, J., Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässeriger Lösung. I 369
Jahn, H., Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub. I. Die Alkohole. 378
Reinitzer, B. und **Goldschmidt,** H., Über die Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid und die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd 413
Schreder, J., Über einige Umwandlungsproducte der Rufigallussäure und das sogenannte Oxychinon 431
Andreasch, R., Eine neue Synthese des Sulfhydantoïns 442
— Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure 446
Bernheimer, O., Zur Kenntniss der Röstproducte des Caffees 456
Senhofer, C. und **Brunner,** C., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren 468
Offer, H., Über Guthrie's Kryohydrate 482
Lecher, Ernst, Über die sogenannte „chemische Abstossung“ 504
Bauer, A. und **Gröger,** M., Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ 509
Janovsky, J. V., Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen 512
Tornöe, H., Über den Salzgehalt des Wassers im norwegischen Nordmeer. Nach den Resultaten der norwegischen Nordmeerexpedition 525
Sommaruga, E. v., Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin . 575
Kachler, J. und F. V. **Spitzer,** Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe 587
Wieser, H., Über das Pyroguajacin 594
Bötsch, K., Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub 609
— Zur Kenntniss der Saligeninderivate 621
Ciamician, G. L., Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe 624

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Weidel, H. und **Herzig,** J., Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. III. Lutidin 1
Hönig, M., Über eine neue Isomere der Gluconsäure 48
Exner, F., Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente . . . 56
Jahn, H., Über die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff 75
Herth, R., Synthese des Biguanid's 88
Barth, L. v. und **Kretschy,** M., Untersuchungen über das Pikrotoxin 99
Eder, J. M., Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen 137
— Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker 140
Sommaruga, E. v., Über das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak 145
Maly, R. und **Andreasch,** R., Über die Zersetzung von Nitrososulfhydantoin durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure 163
Suida, W. und **Plohn,** S., Über das Ortho-Äthylphenol 175
Skraup, H., Über die Cinchomeronsäure 184
Ciamician, G. L., Zur Kenntniss des Aldehydharzes 193
Maly, Richard, Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden, besonders von Dolium galea 205
Lippmann, E. und **Lange,** R., Über Oxycuminsäure 216
Lippmann, E., Notiz über die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Verbindungen 220
Goldschmiedt, Guido, Über das Idryl 221
Senhofer, C. und **Brunner,** C., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren 236
Gröger, Max, Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms 242
Hönig, M., Über die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol. I 251
Kariof, K., Über das Dipropylresorcin und einige Derivate desselben . 258
Etti, C., Über die Gerbsäure der Eichenrinde 262

Seite

Weidel, H. und **Ciamician,** G., Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleims bei der trockenen Destillation 279
Janovsky, J. V., Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen 298
Fleissner, F., Über die Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten 313
Skraup, Zd. H., Eine Synthese des Chinolins 316
Spitzer, F. V., Zur Kenntniss der Campherchloride 319
Eder, J. M., Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers 327
Benedikt, R., Über Dibromhydrochinon 345
— Über Bromoxylderivate des Benzols. II 349
Habermann, J., Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässeriger Lösung. I 369
Jahn, H., Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub. I. Die Alkohole. 378
Reinitzer, B. und **Goldschmidt,** H., Über die Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid und die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd 413
Schreder, J., Über einige Umwandlungsproducte der Rufigallussäure und das sogenannte Oxychinon 431
Andreasch, R., Eine neue Synthese des Sulfhydantoïns 442
— Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure 446
Bernheimer, O., Zur Kenntniss der Röstproducte des Caffees 456
Senhofer, C. und **Brunner,** C., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren 468
Offer, H., Über Guthrie's Kryohydrate 482
Lecher, Ernst, Über die sogenannte „chemische Abstossung“ 504
Bauer, A. und **Gröger,** M., Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$ 509
Janovsky, J. V., Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen 512
Tornöe, H., Über den Salzgehalt des Wassers im norwegischen Nordmeer. Nach den Resultaten der norwegischen Nordmeerexpedition 525
Sommaruga, E. v., Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin . 575
Kachler, J. und F. V. **Spitzer,** Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe 587
Wieser, H., Über das Pyroguajacin 594
Bötsch, K., Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub 609
— Zur Kenntniss der Saligeninderivate 621
Ciamician, G. L., Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe 624

Sach-Register.

A.

Abstossung: Über die sog. chemische —, Ernst Lecher. 504.

Aceton (?): Aus den Röstproducten des Caffee's, Oscar Bernheimer. 458.

— Bild. aus Essigsäureanhydrid und Äthylacetat bei Destillation über erhitzten Zinkstaub, Hans Jahn. 696—699.

— Zers. dess. durch Zinkstaub in der Wärme. Bild. v. Propylen, Acetylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Hans Jahn. 691—695.

Acetylen: Bild. aus Aceton u. erhitzt. Zinkstaub, Hans Jahn. 691.

— Neue Synthese desselben aus Jodoform und Quecksilberäthyl, Wilhelm Suida. 713, 716—717, 719—723.

Äthylacetat: Zers. b. d. Dest. über Zinkstaub. Bild. v. Aceton, Äthylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 698—702.

Äthyläther: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Äthylen u. Wasser, resp. Wasserstoff u. von geringen Mengen Grubengas u. Kohlenoxyd, Hans Jahn. 675—679.

Äthylalkohol: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Grubengas, Kohlenoxyd u. Wasserstoff neben Spuren v. Acetylen bei dunkler Rothglut. Bild. v. Äthylen u. Wasser, resp. Wasserstoff bei Temp. unter der Rothglut, Hans Jahn. 388.

Äthylamidocuminsäure: Darst. Silbersalz, E. Lippmann u. R. Lange. 218.

Äthylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 901.

— Kryst. Best., A. Brezina. 901.

Äthylbenzol: Aus Aldehydharz mit Zinkstaub, G. L. Ciamician. 195.

— Aus Drachenblut b. d. Destillation über Zinkstaub, K. Bötsch. 611—612.

Äthylen: Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Quecksilberäthyl auf Jodoform, Wilhelm Suida. 718—719.

Äthyljodid: Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Quecksilberäthyl auf Allyljodid u. von Quecksilberäthyl auf Jodoform, Wilhelm Suida. 714, 717—718.

Äthylphenol (Ortho-): Darst. Eig. Zus. Baryumverbindung, Mononitroäthylphenol (Baryumverbindung), Sulfosäure (Baryumsalz), Bromderivat (Bromoxystyrol) (Baryumverbindung), Dinitroäthylphenol (Barium-, Bleiverbindung), Oxydation mittelst schmelzenden Ätzkali's, Bild. v. Salicylsäure, Constitution, W. Suida u. S. Plohn. 175—183.

Äthylphenolsulfonsäure: Darst. Eig. Zus. Baryumsalz, Suida u. Plohn. 179.

Äthylsalicylalkohol: Darst. Eig. Zus. Reactionen, K. Bötsch. 621, 622.

Äthyltoluol (*m* u. *p*): Aus Aldehydharz m. Zinkstaub, G. L. Ciamician. 196.

Aldehyde: Über Condensationsproducte ders. u. ihre Derivate. I. Abhandlung, Crotonaldehyd u. seine Derivate, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 818.

Aldehydharz: Zur Kenntniss desselben. Reduction d. Zinkstaub (Äthylbenzol, *m* u. *p*-Äthyltoluol, Methylnaphtalin). Oxydation m. Salpetersäure (Isophtalsäure). Einwirkung v. schmelzendem Ätzkali (α-Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure und Metaxylenol), G. L. Ciamician 193—204.

Alkohole: Zersetzung ders. durch Zinkstaub (Methyl-Äthyl-Propyl-Isobutylalhohol), Hans Jahn. 378.

Allyljodid: Einwirkung von Quecksilberäthyl auf dasselbe. Bild. v. Quecksilberäthyljodid, Jodäthyl u. Diallyl, Wilhelm Suida, 714—715.

Ameisensäure: Zers. ders. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. von Kohlenoxyd, Wasserstoff neben etwas Grubengas, Hans Jahn. 679—683.

Amidocuminsäure: Aus Nitrocuminsäure. Eig. Salze (Silber, Zink), E. Lippmann u. R. Lange. 216.

Amidopyrogallol, salzsaures: Darst. Eig. Zus., L. Barth. 884—885.

Ammoniak: Über die Einwirkung dess. auf Isatin. III. Abhandlg. Erwin v. Sommaruga. 575.

— Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Zinnchlorür auf Hydroxylamin, resp. Stickoxydgas, Oscar Freih. v. Dumreicher. 727—729.

— Bild. aus Salpetersäure, salpetersaurem Kalium und Salpetersäureäthyläther, Oscar Freih. v. Dumreicher. 743—747.

Ammonium-Ferridoxalat, normales: Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 770—771.

Ammonium-Ferrooxalat: Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 774—775.

Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 906—907.

Anamirtin: Zus. Eig., E. Barth u. M. Kretschy. 131.

— Physiolog. Wirkung, E. v. Fleischl. 134.

Anilinplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 904.

— Kryst. Best., A. Brezina. 904—905.

Anthracen: Formel desselben, Rudolf Wegscheider. 918.

Aurin: Einwirkung v. Ammoniak, v. Luftsauerstoff auf dass., Karl Zulkowsky. 777—778. 782—783.

— oxydirtes: Einwirkung v. heissem Wasser, v. Luftsauerstoff auf dass., Karl Zulkowsky. 779—782.

Sach-Register.

A.

Abstossung: Über die sog. chemische —, Ernst Lecher. 504.

Aceton (?): Aus den Röstproducten des Caffee's, Oscar Bernheimer. 458.

— Bild. aus Essigsäureanhydrid und Äthylacetat bei Destillation über erhitzten Zinkstaub, Hans Jahn. 696—699.

— Zers. dess. durch Zinkstaub in der Wärme. Bild. v. Propylen, Acetylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Hans Jahn. 691—695.

Acetylen: Bild. aus Aceton u. erhitzt. Zinkstaub, Hans Jahn. 691.

— Neue Synthese desselben aus Jodoform und Quecksilberäthyl, Wilhelm Suida. 713, 716—717, 719—723.

Äthylacetat: Zers. b. d. Dest. über Zinkstaub. Bild. v. Aceton, Äthylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 698—702.

Äthyläther: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Äthylen u. Wasser, resp. Wasserstoff u. von geringen Mengen Grubengas u. Kohlenoxyd, Hans Jahn. 675—679.

Äthylalkohol: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Grubengas, Kohlenoxyd u. Wasserstoff neben Spuren v. Acetylen bei dunkler Rothglut. Bild. v. Äthylen u. Wasser, resp. Wasserstoff bei Temp. unter der Rothglut, Hans Jahn. 388.

Äthylamidocuminsäure: Darst. Silbersalz, E. Lippmann u. R. Lange. 218.

Äthylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 901.

— Kryst. Best., A. Brezina. 901.

Äthylbenzol: Aus Aldehydharz mit Zinkstaub, G. L. Ciamician. 195.

— Aus Drachenblut b. d. Destillation über Zinkstaub, K. Bötsch. 611—612.

Äthylen: Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Quecksilberäthyl auf Jodoform, Wilhelm Suida. 718—719.

Äthyljodid: Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Quecksilberäthyl auf Allyljodid u. von Quecksilberäthyl auf Jodoform, Wilhelm Suida. 714, 717—718.

Äthylphenol (Ortho-): Darst. Eig. Zus. Baryumverbindung, Mononitroäthylphenol (Baryumverbindung), Sulfosäure (Baryumsalz), Bromderivat (Bromoxystyrol) (Baryumverbindung), Dinitroäthylphenol (Barium-, Bleiverbindung), Oxydation mittelst schmelzenden Ätzkali's, Bild. v. Salicylsäure, Constitution, W. Suida u. S. Plohn. 175—183.

Äthylphenolsulfonsäure: Darst. Eig. Zus. Baryumsalz, Suida u. Plohn. 179.

Äthylsalicylalkohol: Darst. Eig. Zus. Reactionen, K. Bötsch. 621, 622.

Äthyltoluol (*m* u. *p*): Aus Aldehydharz m. Zinkstaub, G. L. Ciamician. 196.

Aldehyde: Über Condensationsproducte ders. u. ihre Derivate. I. Abhandlung, Crotonaldehyd u. seine Derivate, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 818.

Aldehydharz: Zur Kenntniss desselben. Reduction d. Zinkstaub (Äthylbenzol, *m* u. *p*-Äthyltoluol, Methylnaphtalin). Oxydation m. Salpetersäure (Isophtalsäure). Einwirkung v. schmelzendem Ätzkali (α-Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure und Metaxylenol), G. L. Ciamician 193—204.

Alkohole: Zersetzung ders. durch Zinkstaub (Methyl-Äthyl-Propyl-Isobutylalhohol), Hans Jahn. 378.

Allyljodid: Einwirkung von Quecksilberäthyl auf dasselbe. Bild. v. Quecksilberäthyljodid, Jodäthyl u. Diallyl, Wilhelm Suida, 714—715.

Ameisensäure: Zers. ders. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. von Kohlenoxyd, Wasserstoff neben etwas Grubengas, Hans Jahn. 679—683.

Amidocuminsäure: Aus Nitrocuminsäure. Eig. Salze (Silber, Zink), E. Lippmann u. R. Lange. 216.

Amidopyrogallol, salzsaures: Darst. Eig. Zus., L. Barth. 884—885.

Ammoniak: Über die Einwirkung dess. auf Isatin. III. Abhandlg. Erwin v. Sommaruga. 575.

— Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Zinnchlorür auf Hydroxylamin, resp. Stickoxydgas, Oscar Freih. v. Dumreicher. 727—729.

— Bild. aus Salpetersäure, salpetersaurem Kalium und Salpetersäureäthyläther, Oscar Freih. v. Dumreicher. 743—747.

Ammonium-Ferridoxalat, normales: Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 770—771.

Ammonium-Ferrooxalat: Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 774—775.

Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 906—907.

Anamirtin: Zus. Eig., E. Barth u. M. Kretschy. 131.

— Physiolog. Wirkung, E. v. Fleischl. 134.

Anilinplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 904.

— Kryst. Best., A. Brezina. 904—905.

Anthracen: Formel desselben, Rudolf Wegscheider. 918.

Aurin: Einwirkung v. Ammoniak, v. Luftsauerstoff auf dass., Karl Zulkowsky. 777—778. 782—783.

— oxydirtes: Einwirkung v. heissem Wasser, v. Luftsauerstoff auf dass., Karl Zulkowsky. 779—782.

B.

Benzol: Bromoxylderivate dess., Rudolf Benedikt. 349.
— Über die Constitutionsformel dess., L. Barth. 869, 879—880.
Bibrom-β-Naphtol, siehe Dibrom-β-Naphtol.
Biguanid: Synthese dess., Robert Herth. 88.
Biguanidsalze (Chlorhydrat, Sulfat, Platindoppelsalz): Darst. Eig. Zus., Robert Herth. 96—97.
Biguanidkupfer: Bild. aus ammoniakal. Kupferoxydlösung u. Dicyandiamid. Eig. Zus., Robert Herth. 94—96.
Biguanid-Kupfersulfat: Bild. aus ammoniakal. Kupferoxyd u. Sulfoharnstoff u. aus Dicyandiamid u. ammoniakal. Lösung v. Kupfersulfat, Robert Herth. 89, 90—94.
Biguanidsulfat: Bild. aus Biguanid-Kupfersulfat. Eig. Zus., Robert Herth. 94.
Blei: Trennung des Silbers von dems., Ed. Donath. 789,
Bor: Über eine feste Verbindung dess. mit Wasserstoff, B. Reinitzer. 792.
Borwasserstoff, fester: Bild. Eig. Zers., B. Reinitzer. 794—799.
Brechungsexponenten: Bestimmt und zusammengestellt für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}: Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Methylbenzol, Pseudocumol, Cymol; u. auch Styrol, J. V. Janovsky. 309.
— Einfluss der Temperatur auf die Abnahme dess., J. V. Janovsky. 310.
— Bestimmt u. zusammengestellt für die aromat. Substanzen: o-Chlortoluol, Benzylchlorid, Parakresol, Benzylalkohol, Paraxylol, Äthylbenzol, Mesitylen, Cumol, Orthobromtoluol, Parabromtoluol, Benzol, Toluol, Brombenzol, o-Bromtoluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Amidobenzol, o-Amidotoluol, Orthoxylol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, benzoësaures Methyl und Äthyl, oxybenzoësaures (salicylsaures?) Methyl, Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd, Guajacol, Thymol, J. V. Janovsky. 515—521.
— Best. u. zusammengest. für den Körper der Fettgruppe: C_nH_{2n}, C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n+2}, u. zw.: Äthylenalkohol, Äthylenchlorid, Perchloräthylen, Äthylenbromid, Amylen, Chloroform, Methanchlorid, Bromoform, Allylalkohol, Propylaldehyd, Aceton, Propyl- u. Isopropylalkohol, Buttersäure, Isobuttersäure, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Caprylalkohol, Isobutylbromid, Amylbromid, Methyl-Äthyl-Amyljodid, J. V. Janovsky. 521—523.
Brechungsvermögen: Verschiedenheit dess. bei einem u. demselben Körper im gelösten u. ungelösten Zustande, J. V. Janovsky. 513.
Brenzkatechin: Aus Eichenrindengerbsäure u. deren Anhydriden b. d. trock. Destillation u. beim Schmelzen mit Kalihydrat, C. Etti. 275—277.
— Aus phenolorthosulfosaurem Kalium in der Kalischmelze, J. Herzig. 667—669.

Brenzkatechin: Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus demselben u. die Constitutionsformel des Benzols, L. Barth. 869.

Bromammonium: Über einige Eigenschaften dess., spec. Gew., Zers. an Luft u. Licht. Lösungsverhältnisse, spec. Gew. versch. Lösungen dess. Zersetz. der Lösungen durch eingeleiteten Luftstrom bes. in höherer Temp. Zers. b. Sieden u. b. Erhitzen für sich, J. M. Eder. 948—951.

Bromate, Chlorate, Jodate: Bestimmung d. Halogene in demselben, F. Fleissner. 313.

Bromoxylderivate des Benzols: Über die, Rudolf Benedikt. 349.

Bromoxystyrol, siehe Oxystyrol.

Bromsilber: Beiträge zur Photochemie dess. Verschied. Verhalten dess. in einem indifferent. Bindemittel oder in einer leicht oxydabl. Subst. vertheilt. Einfluss von fremden Subst., v. Temp. Unterschieden, v. Feuchtigkeit auf d. photochem. Verh. dess., relat. Wirkung d. farbigen Lichtes d. Spectrums, Einfl. der Qualit. des chem. Entwicklers auf d. Lichtempfindl. dess., Mitwirk. d. Elektricität b. Entstehg. d. Lichtbildes durch Entwicklg., Einfl. d. mechan. Druckes auf dass., andere Zers. dess., ähnlich d. latenten Lichtwirkung, Verhältniss der Lichtempfindl. dess. zu der d. Jod- u. Chlorsilbers b. chem. Entwicklung d. Lichtbildes, Josef Maria Eder. 327—344.

Butenylglycerin: Bild. Eig. Zus. rationelle Formel, Triacetin dess. Einwirkung v. Jodwasserstoff, Bild. v. secundärem Butyljodür, Einwirkung Jod u. Phosphor. Bild. v. Crotonyljodür, Einwirkung von Oxalsäure, Bild. v. Crotonylalkohol, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 832 bis 839.

— Bild. aus dem Reductionsprod. des Crotonchlorals, dem Crotonylalkohol, durch Überführung des letzteren in ein Bromadditionsprod. u. Kochen dieses letzteren mit Wasser, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 842.

Buttersäure: Zers. ders. durch erwärmten Zinkstaub, Bild. v. verschied. Ketonen, speciell Butyron u. Dimethylbutyron, Propylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 703—708.

— Verbindung v. Chlorcalcium u. Wasser mit ders. Darst. Eig. Zus., Adolf Lieben. 926—935.

— Verbindung v. Chlorcalcium u. Calciumbutyrat mit ders. Darst. Eig. Zus., Adolf Lieben. 935—942.

— Verbindung v. Chlorcalcium mit ders. Darst. Eig. Zus., Adolf Lieben. 942—946.

Butylalkohol, normaler: Bild. b. d. Reduction von Crotonaldehyd, Trennung v. mitgebildet. Crotonylalkohol, Überführung in normales Butylbromür, Einwirkung v. Jodwasserstoff u. Jod u. Phosphor. Bild. v. normalem Butyljodur, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 822—824, 825—828. 831—832.

— — Bild. durch Reduction v. Crotonchloral, Ad. Lieben u. S. Zeisel, 840—842.

Sach-Register.

A.

Abstossung: Über die sog. chemische —, Ernst Lecher. 504.

Aceton (?): Aus den Röstproducten des Caffee's, Oscar Bernheimer. 458.

— Bild. aus Essigsäureanhydrid und Äthylacetat bei Destillation über erhitzten Zinkstaub, Hans Jahn. 696—699.

— Zers. dess. durch Zinkstaub in der Wärme. Bild. v. Propylen, Acetylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff, Hans Jahn. 691—695.

Acetylen: Bild. aus Aceton u. erhitzt. Zinkstaub, Hans Jahn. 691.

— Neue Synthese desselben aus Jodoform und Quecksilberäthyl, Wilhelm Suida. 713, 716—717, 719—723.

Äthylacetat: Zers. b. d. Dest. über Zinkstaub. Bild. v. Aceton, Äthylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 698—702.

Äthyläther: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Äthylen u. Wasser, resp. Wasserstoff u. von geringen Mengen Grubengas u. Kohlenoxyd, Hans Jahn. 675—679.

Äthylalkohol: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Grubengas, Kohlenoxyd u. Wasserstoff neben Spuren v. Acetylen bei dunkler Rothglut. Bild. v. Äthylen u. Wasser, resp. Wasserstoff bei Temp. unter der Rothglut, Hans Jahn. 388.

Äthylamidocuminsäure: Darst. Silbersalz, E. Lippmann u. R. Lange. 218.

Äthylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 901.

— Kryst. Best., A. Brezina. 901.

Äthylbenzol: Aus Aldehydharz mit Zinkstaub, G. L. Ciamician. 195.

— Aus Drachenblut b. d. Destillation über Zinkstaub, K. Bötsch. 611—612.

Äthylen: Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Quecksilberäthyl auf Jodoform, Wilhelm Suida. 718—719.

Äthyljodid: Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Quecksilberäthyl auf Allyljodid u. von Quecksilberäthyl auf Jodoform, Wilhelm Suida. 714, 717—718.

Äthylphenol (Ortho-): Darst. Eig. Zus. Baryumverbindung, Mononitroäthylphenol (Baryumverbindung), Sulfosäure (Baryumsalz), Bromderivat (Bromoxystyrol) (Baryumverbindung), Dinitroäthylphenol (Barium-, Bleiverbindung), Oxydation mittelst schmelzenden Ätzkali's, Bild. v. Salicylsäure, Constitution, W. Suida u. S. Plohn. 175—183.

Äthylphenolsulfonsäure: Darst. Eig. Zus. Baryumsalz, Suida u. Plohn. 179.

Äthylsalicylalkohol: Darst. Eig. Zus. Reactionen, K. Bötsch. 621, 622.

Äthyltoluol (*m* u. *p*): Aus Aldehydharz m. Zinkstaub, G. L. Ciamician. 196.

Aldehyde: Über Condensationsproducte ders. u. ihre Derivate. I. Abhandlung, Crotonaldehyd u. seine Derivate, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 818.

Aldehydharz: Zur Kenntniss desselben. Reduction d. Zinkstaub (Äthylbenzol, *m* u. *p*-Äthyltoluol, Methylnaphtalin). Oxydation m. Salpetersäure (Isophtalsäure). Einwirkung v. schmelzendem Ätzkali (α-Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure und Metaxylenol), G. L. Ciamician 193—204.

Alkohole: Zersetzung ders. durch Zinkstaub (Methyl-Äthyl-Propyl-Isobutylalhohol), Hans Jahn. 378.

Allyljodid: Einwirkung von Quecksilberäthyl auf dasselbe. Bild. v. Quecksilberäthyljodid, Jodäthyl u. Diallyl, Wilhelm Suida, 714—715.

Ameisensäure: Zers. ders. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. von Kohlenoxyd, Wasserstoff neben etwas Grubengas, Hans Jahn. 679—683.

Amidocuminsäure: Aus Nitrocuminsäure. Eig. Salze (Silber, Zink), E. Lippmann u. R. Lange. 216.

Amidopyrogallol, salzsaures: Darst. Eig. Zus., L. Barth. 884—885.

Ammoniak: Über die Einwirkung dess. auf Isatin. III. Abhandlg. Erwin v. Sommaruga. 575.

— Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Zinnchlorür auf Hydroxylamin, resp. Stickoxydgas, Oscar Freih. v. Dumreicher. 727—729.

— Bild. aus Salpetersäure, salpetersaurem Kalium und Salpetersäureäthyläther, Oscar Freih. v. Dumreicher. 743—747.

Ammonium-Ferridoxalat, normales: Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 770—771.

Ammonium-Ferrooxalat: Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 774—775.

Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 906—907.

Anamirtin: Zus. Eig., E. Barth u. M. Kretschy. 131.

— Physiolog. Wirkung, E. v. Fleischl. 134.

Anilinplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 904.

— Kryst. Best., A. Brezina. 904—905.

Anthracen: Formel desselben, Rudolf Wegscheider. 918.

Aurin: Einwirkung v. Ammoniak, v. Luftsauerstoff auf dass., Karl Zulkowsky. 777—778. 782—783.

— oxydirtes: Einwirkung v. heissem Wasser, v. Luftsauerstoff auf dass., Karl Zulkowsky. 779—782.

B.

Benzol: Bromoxylderivate dess., Rudolf Benedikt. 349.
— Über die Constitutionsformel dess., L. Barth. 869, 879—880.
Bibrom-β-Naphtol, siehe Dibrom-β-Naphtol.
Biguanid: Synthese dess., Robert Herth. 88.
Biguanidsalze (Chlorhydrat, Sulfat, Platindoppelsalz): Darst. Eig. Zus., Robert Herth. 96—97.
Biguanidkupfer: Bild. aus ammoniakal. Kupferoxydlösung u. Dicyandiamid. Eig. Zus., Robert Herth. 94—96.
Biguanid-Kupfersulfat: Bild. aus ammoniakal. Kupferoxyd u. Sulfoharnstoff u. aus Dicyandiamid u. ammoniakal. Lösung v. Kupfersulfat, Robert Herth. 89, 90—94.
Biguanidsulfat: Bild. aus Biguanid-Kupfersulfat. Eig. Zus., Robert Herth. 94.
Blei: Trennung des Silbers von dems., Ed. Donath. 789,
Bor: Über eine feste Verbindung dess. mit Wasserstoff, B. Reinitzer. 792.
Borwasserstoff, fester: Bild. Eig. Zers., B. Reinitzer. 794—799.
Brechungsexponenten: Bestimmt und zusammengestellt für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}: Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Methylbenzol, Pseudocumol, Cymol; u. auch Styrol, J. V. Janovsky. 309.
— Einfluss der Temperatur auf die Abnahme dess., J. V. Janovsky. 310.
— Bestimmt u. zusammengestellt für die aromat. Substanzen: o-Chlortoluol, Benzylchlorid, Parakresol, Benzylalkohol, Paraxylol, Äthylbenzol, Mesitylen, Cumol, Orthobromtoluol, Parabromtoluol, Benzol, Toluol, Brombenzol, o-Bromtoluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Amidobenzol, o-Amidotoluol, Orthoxylol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, benzoësaures Methyl und Äthyl, oxybenzoësaures (salicylsaures?) Methyl, Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd, Guajacol, Thymol, J. V. Janovsky. 515—521.
— Best. u. zusammengest. für den Körper der Fettgruppe: C_nH_{2n}, C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n+2}, u. zw.: Äthylenalkohol, Äthylenchlorid, Perchloräthylen, Äthylenbromid, Amylen, Chloroform, Methanchlorid, Bromoform, Allylalkohol, Propylaldehyd, Aceton, Propyl- u. Isopropylalkohol, Buttersäure, Isobuttersäure, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Caprylalkohol, Isobutylbromid, Amylbromid, Methyl-Äthyl-Amyljodid, J. V. Janovsky. 521—523.
Brechungsvermögen: Verschiedenheit dess. bei einem u. demselben Körper im gelösten u. ungelösten Zustande, J. V. Janovsky. 513.
Brenzkatechin: Aus Eichenrindengerbsäure u. deren Anhydriden b. d. trock. Destillation u. beim Schmelzen mit Kalihydrat, C. Etti. 275—277.
— Aus phenolorthosulfosaurem Kalium in der Kalischmelze, J. Herzig. 667—669.

Brenzkatechin: Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus demselben u. die Constitutionsformel des Benzols, L. Barth. 869.

Bromammonium: Über einige Eigenschaften dess., spec. Gew., Zers. an Luft u. Licht. Lösungsverhältnisse, spec. Gew. versch. Lösungen dess. Zersetz. der Lösungen durch eingeleiteten Luftstrom bes. in höherer Temp. Zers. b. Sieden u. b. Erhitzen für sich, J. M. Eder. 948—951.

Bromate, Chlorate, Jodate: Bestimmung d. Halogene in demselben, F. Fleissner. 313.

Bromoxylderivate des Benzols: Über die, Rudolf Benedikt. 349.

Bromoxystyrol, siehe Oxystyrol.

Bromsilber: Beiträge zur Photochemie dess. Verschied. Verhalten dess. in einem indifferent. Bindemittel oder in einer leicht oxydabl. Subst. vertheilt. Einfluss von fremden Subst., v. Temp. Unterschieden, v. Feuchtigkeit auf d. photochem. Verh. dess., relat. Wirkung d. farbigen Lichtes d. Spectrums, Einfl. der Qualit. des chem. Entwicklers auf d. Lichtempfindl. dess., Mitwirk. d. Elektricität b. Entstehg. d. Lichtbildes durch Entwicklg., Einfl. d. mechan. Druckes auf dass., andere Zers. dess., ähnlich d. latenten Lichtwirkung, Verhältniss der Lichtempfindl. dess. zu der d. Jod- u. Chlorsilbers b. chem. Entwicklung d. Lichtbildes, Josef Maria Eder. 327—344.

Butenylglycerin: Bild. Eig. Zus. rationelle Formel, Triacetin dess. Einwirkung v. Jodwasserstoff, Bild. v. secundärem Butyljodür, Einwirkung Jod u. Phosphor. Bild. v. Crotonyljodür, Einwirkung von Oxalsäure, Bild. v. Crotonylalkohol, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 832 bis 839.

— Bild. aus dem Reductionsprod. des Crotonchlorals, dem Crotonylalkohol, durch Überführung des letzteren in ein Bromadditionsprod. u. Kochen dieses letzteren mit Wasser, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 842.

Buttersäure: Zers. ders. durch erwärmten Zinkstaub, Bild. v. verschied. Ketonen, speciell Butyron u. Dimethylbutyron, Propylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 703—708.

— Verbindung v. Chlorcalcium u. Wasser mit ders. Darst. Eig. Zus., Adolf Lieben. 926—935.

— Verbindung v. Chlorcalcium u. Calciumbutyrat mit ders. Darst. Eig. Zus., Adolf Lieben. 935—942.

— Verbindung v. Chlorcalcium mit ders. Darst. Eig. Zus., Adolf Lieben. 942—946.

Butylalkohol, normaler: Bild. b. d. Reduction von Crotonaldehyd, Trennung v. mitgebildet. Crotonylalkohol, Überführung in normales Butylbromür, Einwirkung v. Jodwasserstoff u. Jod u. Phosphor. Bild. v. normalem Butyljodur, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 822—824, 825—828. 831—832.

— — Bild. durch Reduction v. Crotonchloral, Ad. Lieben u. S. Zeisel, 840—842.

Butylamin: Aus Knochenleim b. d. trockenen Destillation, H. Weidel u. G. L. Ciamician. 296.

Butylbromür, normales: Bild. aus Butylalkohol, der durch Reduction v. Crotonaldehyd entstanden war, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 827.

Butylen: Bild. aus Isobutylalkohol b. d. Destillation über erhitzten Zinkstaub, Hans Jahn. 407—409.

Butyljodür, normales: Bild. aus Butylalkohol, der durch Reduction von Crotonaldehyd entstanden war, mittelst Jodwasserstoff, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 831—832.

— **secundäres:** Bild. aus Crotonalkohol, der durch Reduction v. Crotonaldehyd entstanden war, mittelst Jodwasserstoff, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 831—832.

— — Bild. aus Butenylglycerin u. Jodwasserstoff, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 835—836.

Butyraldehyd, normaler: Bild. b. d. Reduction von Crotonaldehyd, Reindarst. Überführung in Silberbutyrat mittelst Silberoxyds. Ad. Lieben u. S. Zeisel. 822—825.

— — Bild. durch Reduction v. Crotonchloral, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 840—841.

Butyron: Bild. aus Buttersäure b. d. Dest. über erhitzten Zinkstaub, Hans Jahn. 703.

— Zers. dess. durch Zinkstaub. Bild. v. Propylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 708—710.

C.

Cadmium: Trennung dess. v. Kupfer mittelst unterschwefligsauren Natrons, G. Vortmann. 952—954.

Caffee: Zur Kenntniss der Röstproducte desselben, Oscar Bernheimer. 456.

Caffeegerbsäure aus gerösteten Caffeebohnen, Oscar Bernheimer. 467.

Caffeïn aus den Röstproducten des Caffees, Oscar Bernheimer. 463.

Caffeol: Aus den Röstproducten des Caffees. Darst., Eig., Zus., Einwirkung v. HJ und Phosphor, von alkohol. Kali, v. schmelzendem Ätzkali (Bildung v. Salicylsäure), v. chroms. Kali u. Schwefelsäure. Constitution dess., Oscar Bernheimer. 458—462.

— Nichtidentität mit Methylsalicylalkohol, K. Bötsch. 623.

Calciumbutyrat: Verbind. v. Chlorcalcium u. Buttersäure mit dems. Darst., Eig., Zus., Adolf Lieben. 935—942.

Campherchloride: Zur Kenntniss derselben, Darst. v. Campherdichlorid, Nichtexistenz eines isomeren Dichlorids, Unmöglichkeit Monochlorid, aus Campher u. Phosphorchlorid od. aus Campherdichlorid durch HCl-Abspaltung zu erhalten, F. V. Spitzer. 319.

Campherdichlorid: Darst., F. V. Spitzer. 319.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 320.

Camphergruppe: Über einen neuen Kohlenwasserstoff ders., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 587.

Camphermonochlorid wahrscheinl. Nichtexistenz desselb. F. V. Spitzer. 322—326.

Carbamidsulfonessigsäure, ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, Rudolf Andreasch. 446.

— Darst. ihres Kaliumsalzes aus Sulfhydantoïn mittelst chlors. Kalium's u. HCl. Eig. Zus, Rudolf Andreasch. 446—448.

— Zersetz. durch salpetrige Säure, Bild. v. saurem sulfonessigsauren Kalium, Rudolf Andreasch. 452, 453.

— Constitution, Rudolf Andreasch. 454.

Carbamidsulfonessigsaures Kalium: Kryst. Best., J. Rumpf. 449, 450.

Carbazolkalium: Verh. gegen Kohlensäure, G. L. Ciamician. 628.

Carbocinchomeronsäure: Bild. b. d. Oxydation v. α Oxycinchnoinsäure mit Kaliumpermanganat. Eig. Zus., H. Weidel u. A. Cobenzl. 865—867.

Carbopyrrolamid aus Pyrocoll, H. Weidel und G. L. Ciamician. 289.

— Kryst. Best., A. Brezina. 289.

Carbopyrrolsäure aus Pyrocoll. Salze (Baryum, Ammonium), H. Weidel u. G. L. Ciamician. 286.

— Kryst. Best., A. Brezina. 286.

β **Carbopyrrolsäure:** Bild. aus Pyrrol-Kalium u. Kohlensäure. Baryumsalz, G. L. Ciamician. 627.

Carboxylgruppen: Einführung ders. in Phenole u. aromat. Säuren, II. Abhandlung: Verhalten von Orcin gegen kohlensaures Ammon, C. Senhofer u. C. Brunner. 236.

— Über directe Einführung ders. in Phenole u. aromat. Säuren. III. Abhandlung. Verhalten von Pyrogallussäure u. Gallussäure gegen kohlensaures Ammon, C. Senhofer u. C. Brunner. 468.

Carboxytartronsäure: Über die Bildung ders. aus Brenzkatechin u. die Constitutionsformel des Benzols, L. Barth. 869.

— Darst. Eig. Salze (Natrium, Baryum), Zers. d. sauren Natriumsalzes in der Wärme, Bild. v. tartrons. Natron. L. Barth. 870—878.

Chinolin (?) aus Knochenleim b. d. trock. destill., H. Weidel u. G. L. Ciamician. 296.

— eine Synthese desselb. aus Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure, Zd. H. Skraup. 316.

— Über Derivate dess., H. Weidel u. A. Cobenzl. 844.

Chinolin- und Pyridinreihe, zur Stellungsfrage in denselb., Zd. H. Skraup. 800.

Chinolinsäure: Stellung d. Seitenketten in ders., Zd. H. Skraup. 802—805.

Chinon, siehe Dibrom-, Dichlordibrom-, Trichlormonobromchinon.

α **Chinophenol:** Darst., Eig., Zus., Salzsäureverbindung, Platindoppelverbindung, Constitution, H. Weidel u. A. Cobenzl. 862—865, 867.

Chlorate, Bromate, Jodate, Best. d. Halogene in dens., F. Fleissner. 313.

Chlorcalcium: Über Verbindungen dess. mit fetten Säuren. Allgemeines über Darst., Eig., Zersetz., Adolf Lieben. 919—925.

— Verbindg. dess. mit Buttersäure u. Wasser. Darst., Eig., Zus., Adolf Lieben. 926—935.

Chlorcalcium: Verbindg. dess. mit Buttersäure. u. Calciumbutyrat. Darst., Zus., Eig., Adolf Lieben. 935—942.

— Verbindg. dess. mit Buttersäure. Darst., Eig., Zus., Adolf Lieben. 942—946.

Chlorsilber und Jodsilber: Verhältniss der Lichtempfindlichkeit ders. zu der des Bromsilbers, üb. chem. Entwicklung d. Lichtbildes., Jos. Maria Eder. 343.

Chrom: Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbind. dess. Chromsulfürsulfid (Chromochromisulfid), Zinksulfochromit, Ferrosulfochromit, Manganosulfochromit, Darst., Eig., Zus., Zers., Max Gröger. 242.

Chromochromisulfid, siehe Chromsulfürsulfid.

Chromsulfürsulfid: Darst., Eig., Zus., Zers., Max Gröger. 244.

Cinchomeronsäure, Identität mit d. Pyridindicarbonsäure v. Hoogewerff u. v. Dorp, Vergleich m. d. Isomeren, Constitution, H. Weidel u. J. Herzig. 37—40.

— Über d. Darst. aus Pyridindicarbonsäure. Eig., Zus., Charakteris. als Pyridindicarbonsäure. Salze (Natrium, Silber, Calcium, Kupfer). Salzsäureverbindung, Platindoppelverbindung, Zd. H. Skraup. 184—190.

— Kryst. Best. d. Ca u. HCl-Verbindung, V. v. Lang. 188, 189.

— Stellung der Seitenketten in ders. Zd. H. Skraup. 802—805.

Cinchoninsäure, Stellung der Seitenkette in ders., Zd. H. Skraup. 805.

— Über Derivate ders. u. des Chinolins, H. Weidel u. A. Cobenzl. 844.

— Überführung in Sulfocinchoninsäure mittelst Phosphorsäure u. Vitriolöl od. Schwefelsäureanhydrid, H. Weidel u. A. Cobenzl. 845—847.

Condensationsproducte der Aldehyde über dies. u. ihre Derivate. I. Abhandlung: Crotonaldehyd. u. seine Derivate, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 818.

Corallin: Über die krystallisirbaren Best. dess., Karl Zulkowsky. 777.

Crotonaldehyd u. seine Derivate. Darst. aus Acetaldehyd u. essigs. Natron. Verh. gegen Natriumbisulfit, Bild. einer krystallisirten Verbindg., gegen Brom, Bildg. v. Bibrombutyraldehyd, Reduction mittelst Eisen u. Essigsäure, Bild. v. normalem Butyraldehyd, normal. Butylalkohol u. Crotonylalkohol, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 820—827.

Crotonchloral: Reduction dess. mittelst Eisen u. Essigsäure, Bildung v. Normalbutyraldehyd, Normalbutyl- u. Crotonylalkohol, neben geringen Mengen einer chlorhaltigen Verbindung, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 840—842.

Crotonylalkohol: Bild. b. d. Reduction v. Crotonaldehyd, Trennung v. mitgebild. Butylalkohol, Überführung in die Verbindungen C_4H_7BrO u. $C_4H_8Br_2O$, Rückgewinnung aus den letzteren Körpern mittelst Natriumamalgams, Eig., Zus., Einwirkg. v. Jodwasserstoff u. Jod u. Phosphor, Bild. v. secundärem Butyljodur., Ad. Lieben u. S. Zeisel. 822—824 826—832.

— Bild. aus Butenylglycerin u. Oxalsäure, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 838—839.

Crotonylalkohol: Bild. durch Reduction v. Crotonchloral, Überführung in ein Bromadditionsproduct, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 840—842.

Crotonyljodür: Darst. aus Butenylglycerin mit Jod u. Phosphor, Eig. Zus., Verb. m. Quecksilber, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 836—838.

Cuminsäure, siehe Amido- und Nitrocuminsäure.

Cyankalium, Einwirkung auf Methylaurin, Carl Zulkowsky. 781.

— Anwendung dess. zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd, Ed. Donath. 786—788.

D.

Diäthylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 902.

— Kryst. Best., A. Brezina. 902.

Debrompentabromresorcin (Tribromresochinon), Rudolph Benedikt. 358.

Diallyl: Bild. dess. bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Allyljodid, Wilhelm Suida. 714, 715.

Diazoresorcin: Darst. Eig. Zus. Verbindg. mit Salpetersäure u. Schwefelsäure. Äthyläther, Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 887—890.

Dibrombutyraldehyd: Bild. aus Crotonaldehyd u. Brom. Eig. Zus. Verbindg. m. Natriumbisulfit, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 822.

Dibromchinon: Darst. Eig., Rudolf Benedikt. 346.

— Bild. aus Monometylhydrochinon, Rudolf Benedikt. 368.

Dibromdicarbonyldinaphtylen: Darst. Eig. Zus., M. Hönig. 257.

Dibromhydrin des Butenylglycerins, siehe Dibromnormalbutylalkohol.

Dibromhydrochinon: Über d. —, Darst. Eig. Derivate, Rudolf Benedikt. 345.

Dibromidryl: Darst. Eig. Zus., Guido Goldschmiedt. 224—225.

Dibrommesitylen: Bild. aus mesitylendisulfosaurem Kalium u. Brom. L. Barth u. J. Herzig. 816.

Dibrom-β-Naphtol: Darst. Schmp., Rudolf Benedikt. 368.

Dibromnormalbutylalkohol: Bild. aus Crotonylalkohol u. Brom, Überführung in Butenylglycerin b. Kochen mit Wasser, Zurückverwandlung in Crotonylalkohol, Ad. Lieben u. S. Zeisel. 826—830.

Dicarbonyldinaphtylen (Naphtanthrachinon): Bild. aus α Naphtal, Darst. Eig. Zus. Einwirkung v. KHO. Dichlor-Dibromproduct, Nitroproducte, M. Hönig. 252.

Dichlordibromchinon: Darst. Eig., Rudolf Benedikt. 347.

Dichlordicarbonyldinaphtylen: Darst. Eig. Zus., M. Hönig. 256.

Dicyandiamid: Einwirkung v. ammoniakal. Lösung v. Kupfersulfat auf dass., Bild. v. Biguanidkupfersulfat, Robert Herth. 90—94.

— Einwirkg. v. ammoniakal. Lösung v. Kupferoxyd auf dass. Bild. v. Biguanidkupfer, Robert Herth. 94—96.

Dihydroidryl: Darst. Eig, Zus. Picrinsäureverbindg., G. Goldschmiedt. 225.

Dihydromonamidoisatin: Bild. aus Monamidoisatin durch Natriumamalgam, Zurückverwandlung in d. Monamidoverbdg. durch Eisenchlorid u. Quecksilberoxyd, Erwin v. Sommaruga. 582.

Dimethylbrenzkatechin (Veratrol) aus Eichenrindengerbsäure u. deren Anhydriden b. d. trockenen Destillation, C. Etti. 276.

Dimethylbutyron: Bild. aus Buttersäure b. d. Destillation über erhitztem Zinkstaub, Hans Jahn. 703.

Dimethylpyrrol und höhere Homologe aus Knochenleim b. d. trockenen Destillation, H. Weidel u. G. L. Ciamician. 294.

Dinitroäthylphenol: Darst. Eig. Blei-, Baryumverbindg., W. Suida u. S. Plohn. 181—182.

Diphenanthrenazotid aus Phenanthrenchinon: Darst. Eig. Zus. Reactionen, E. v. Sommaruga. 158—161.

Diphenanthrenoxytriimid aus Phenanthrenchinon; Darst. Eig. Zus. Reactionen, E. v. Sommaruga. 149—152.

Diphenol (para) aus phenolorthosulfosaurem Kalium in der Kalischmelze, J. Herzig. 667—669.

Diphenyl aus sog. Oxychinon, Josef Schreder. 434.

Dipropylresorcin und einige Derivate dess. Darst. Eig. Zus. Chlor- u. Bromderivate, K. Kariof. 258.

Diresorcine: Darst. Formel, Rudolf Benedict. 355, 359.

Disulfocinchoninsäure: Bild., H. Weidel u. A. Cobenzl. 868.

Dolium galea: Bild. freier Schwefelsäure in dems., Richard Maly. 205.

Drachenblut: Verh. dess. b. d. Destillation über Zinkstaub. Entstehung v. Styrol, Metastyrol, Toluol, einiger sauerstoffhältiger Körper, Abwesenheit von Metastyrol im ursprüngl. Harze, K. Bötsch. 609—615.

E.

Eichenphlobaphen, siehe Eichenrindengerbsäure, erstes Anhydrid.

Eichenrindengerbsäure: Erstes Anhydrid daraus, b. Erhitzen ders. für sich u. m. Kali. Darst. Eig. Zus. Baryumverbindung. Identität dess. m. Eichenphlobaphen, trock. Destillation, Bild. v. Brenzkatechin u. anderen Producten. Destillation über Zinkstaub. C. Etti. 268—269, 271, 275, 277.

— Zweites Anhydrid daraus. Darst. Eig. Zus., C. Etti. 270.

— Drittes Anhydrid daraus. Darst. Eig. Zus. Identität m. Oser's Eichenroth, C. Etti. 270.

— Siehe Gerbsäure d. Eichenrinde.

Eichenroth: Identität d. Oser'schen — m. d. dritten Anhydrid d. Eichenrindengerbsäure, C. Etti. 270.

Eisenchlorid: Zersetzung dess. u. einiger organischen Ferridsalze im Lichte, J. M. Eder. 755.

Eisenoxalate: Zur Kenntniss ders. u. einiger ihrer Doppelsalze, J. M. Eder u. E. Valenta. 763.

Eisenoxyd: Methode zur directen Bestimmung der Thonerde neben demselben. Ed. Donath. 785.

Eisenoxydul: Neue Methode zur quantit. Best. dess. neben Eisenoxyd bei der Gegenwart v. organ. Säuren sowie Rohrzucker, J. M. Eder. 140.
Elektrolyse: Über die — organischer Substanzen in wässeriger Lösung, J. Habermann. 369.
Elemente, chemische: Spectren ders., G. L. Ciamician. 638—651.
— **inconstante galvanische:** Zur Theorie ders., Franz Exner. 56.
Ellagsäure aus Eichenrinde, C. Etti. 265, 266.
— Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf dieselbe. Bild. von γ Hexaoxydiphenyl u. anderen Reductionsproducten daraus, Albert Cobenzl. 670—674.
Essigsäure aus den Röstproducten des Caffees, Oscar Bernheimer. 458, 466.
— Zers. ders. durch erhitzten Zinkstaub, Bild. v. Aceton neben Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff u. Propylen, Hans Jahn. 683—691.
Essigsäureanhydrid: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub, Bild. v. Aceton, Propylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, Hans Jahn. 695—697.

F.

Farbstoffe: 1. Ätherunlöslicher aus Resorcinmonoäthyläther. Darst. Eig. Zus.; 2. ätherlöslicher aus Resorcinmono- od. Diäthyläther, Darst. Eig. Zus.; 3. aus Resorcinmonomethyläther, P. Weselsky u. R. Benedikt. 893—894.
Ferridoxalat. Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 763—764.
Ferridoxalate, basische. Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 764—766.
Ferridsalze, organische: Zers. ders. im Lichte (Ferridoxalat, Kalium-Ferridoxalat, Natrium-Ferridoxalat, Ammonium-Ferridoxalat, Ferridcitrat, Ferridtartrat, Ammonium-Ferridcitrat, Ammonium-Ferridtartrat), J. M. Eder. 755—763.
Ferrooxalat: Darst. Eig., J. M. Eder u. E. Valenta. 771—772.
Ferrosulfochromit: Darst. Eig. Zus. Zers., Max Gröger. 247.
Fettsäuren: Über Verbindung d. Chlorcalciums mit dens. Allgemeines über Darst. Eig. Zers., Adolf Lieben. 919—925.

G.

Gallocarbonsäure (Trioxyphtalsäure). Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Calcium, Silber, Kalium), C. Senhofer u. C. Brunner. 470—474. 480, 481.
Gallussäure aus Eichenrinde, Darst.; — aus Eichengerbsäure mit verd. Schwefelsäure; — aus Eichenphlobaphen, C. Etti. 265, 267, 273, 274.
— Verhalten ders. gegen kohlensaures Ammon, Bild. von Gallocarbonsäure, C. Senhofer u. C. Brunner. 480, 481.
— **isomere,** siehe Pyrogallocarbonsäure.
Galvanische Elemente, inconstante: Zur Theorie ders., Franz Exner. 56.

Gastropoden: Notiz über die Bildung freier Schwefelsäure u. einige andere chem. Verhältnisse ders., Richard Maly. 205.

Gerbsäure: Über die der Eichenrinde. Darst. Eig. Zus. Const. Anhydride daraus. Einwirk. v. wässer. Alkalien, v. Emulsin, v. verd. Schwefelsäure, v. Salzsäure u. Jodwasserstoff, trockene Destillation, Schmelzen m. Kalihydrat. Nachweis, dass sie kein Glucosid. Constitution. C. Etti. 262.

Gluconsäure: Über eine neue Isomere ders. (Paragluconsäure), M. Honig. 48.

Grubengas aus Phosphoniumjodid u. Schwefelkohlenstoff, Hans Jahn. 75—81.

Guajakharz: Verh. dess. b. d. Destillation über Zinkstaub. Entstehung v. Kreosol, Toluol, Meta- u. Paraxylol, Pseudocumol, Guajen, K. Bötsch. 615—620.

Guajen: Bild. beim Destilliren von Pyroguajacin über Zinkstaub. Eig. Zus. Pikrinsäureverbindung, Moleculargrösse, Verh. gegen Oxydationsmittel. Bild. v. Guajenchinon, Heinrich Wieser. 602—605.

— aus Guajakharz b. d. Destill. über Zinkstaub. K. Bötsch. 618—619.

Guajenchinon, Bild. aus Guajen mit Chromsäure. Eig. Zus., Heinrich Wieser. 604—605.

H.

Halogene: Bestimmung ders. (in Chloraten, Bromaten, Jodaten), F. Fleissner. 313.

Harze: Über das Verhalten einiger — bei der Destillation über Zinkstaub. *a)* Drachenblut, *b)* Guajakharz, K. Bötsch. 609.

Hexabromdiresorcin: Darst. Eig., Rudolf Benedikt. 355—356.

Hexabromphenol (Pentabromphenolbrom): Rudolf Benedikt. 363.

Hexabromphloroglucin: Bild. aus Phloroglucin, Rudolf Benedikt. 367.

Hexabromresorcin (Tetrabromresorcinbrom): Rudolf Benedikt. 365.

γ Hexaoxydiphenyl aus Ellagsäure mit Natriumamalgam, Acetylproduct, Albert Cobenzl. 672—674,

Homocarbopyrrolsäure: Darst. aus Homopyrrolkalium u. Kohlensäure, Baryumsalz. G. L. Ciamician. 627.

Homologe des Pyrrols aus Knochenleim b. d. trockenen Destillation, H. Weidel u. G. L. Ciamician. 294.

Homopyrrol aus Knochenleim b. d. trockenen Dest., H. Weidel u. G. L. Ciamician, 293.

— Resultatlosigkeit der Oxydationsversuche, Darst. v. Methylhomopyrrol, G. L. Ciamician, 624, 625.

— Nachweis, dass das im Thieröl vorkommende — wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren ist, G. L. Ciamician. 629.

Homopyrrolkalium: Verh. gegen Kohlensäure, Bild. v. Homocarbopyrrolsäure, G. L. Ciamician. 627.

— gegen schmelzendes Ätzkali, Bild. v. isomeren Carbopyrrolsäuren, G. L. Ciamician. 628.

Hydrocamphen: Bild. aus Borneolchlorid u. Campherdichlorid durch abwechselnde Behandlung mit Na u. HCl, Darst. Eig. Zus. Reactionen, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 589—593.

Hydrochinon: Verh. geg. Bromwasser, Bild. v. Chinon u. gebromt. Chinonen, Rudolf Benedikt. 367.

— aus den Röstproducten des Caffees. Oscar Bernheimer. 458, 459.

— siehe Dibromhydrochinon.

Hydroxylamin: Bild. dess. aus Stickoxyd und Zinnchlorür, aus Salpetersäure, salpetersaurem Kalium u. Salpetersäureäthyläther u. Zinnchlorür, in letzterem Falle in sehr reichlicher Menge, Oscar Freih. v. Dumreicher. 726—729 u. 743—749.

Hydroxylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900—901.

I.

Idryl, über das —, Darst. aus Stuppfett, Chlor-Bromverbind. Einwirk. von nascirend. Wasserstoff (Bild. v. Hydroproducten), v. concentr. Schwefelsäure (Bild. von Idryldisulfosäure), Salze ders. (Baryum Calcium, Cadmium, Kalium). Einwirk. v. KHO u. KCy auf idryldisulfos. Kalium. Idrylmonocarbonsäure. Silbersalz d. letzteren, G. Goldschmiedt. 221.

Idrylcyanür (Mono-Di — ?) Überführung in Idrylmonocarbonsäure, G. Goldschmiedt. 231—233.

Idryldisulfosäure: Darst. Eig. Salze (Baryum, Calcium, Cadmium, Kalium). G. Goldschmiedt. 227—230.

— Einwirkg. v. Ätzkali u. Cyankalium, Bild. v. Idrylcyanür, Guido Goldschmiedt. 230—231.

Idrylmonocarbonsäure: Darst. Eig. Zus. Silbersalz, Guido Goldschmiedt. 232.

Imidoisatin: Constitut., Erwin v. Sommaruga. 577.

Isatin: Über die Einwirkung von Ammoniak auf dass., III. Abhandlg. Erwin v. Sommaruga. 575.

— Constitution dess., E. v. Sommaruga. 585—586.

Isatindiamid: Constitution, Nichtverbindbarkeit mit Basen, Unmöglichkeit eine etwa anzunehmende NH-Gruppe durch O zu ersetzen, Verhalten gegen verd. Kalilauge, Bild., v. Monamidoisatin Einwirkung von N_2O_3, E. v. Sommaruga. 576, 577, 578, 579, 580, 584, 585.

Isobutylalkohol: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub., Bild. v. Butylen u. Wasser, resp. Wasserstoff u. Polymeren d. Butylens, Hans Jahn. 407.

Isocinchomeronsäure: Aus Lutidin, Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Ammon, Calcium, Magnesium, Kupfer) Bildungsgleichung, Destillat. m. Kalk, Bild. v. Pyridin, Zerfall bei höherer Temp., Bild. v. Nicotinsäure, Einwirk. v. nasc. Wasserstoff, Vergleich m. d. Isomeren, Constitution, H. Weidel u. J. Herzig. 2—18, 36, 38 und 39, 40.

— Kryst. Best. des sauren Ammonsalzes, A. Brezina. 10—11.

— Stellung der Seitenketten in ders., Zd. H. Skraup. 805.

Isodiphenanthrenoxytriimid: Aus Phenanthrenchinon, Darst. Eig. Zus., E. v. Sommaruga. 154—158.

Isonicotinsäure: Darst. aus Lutidinsäure, Eig. Zus. Salze (Ammonium, Calcium) Salzsäure-Verbindg., salzs Platindoppelverbindg., Dest. mit Kalk, Bild. v. Pyridin, Vergleich mit den Isomeren, H. Weidel u. J. Herzig. 28—36.

— Kryst. Best. d. salzs. Verbindg. u. d. salzs. Platindoppelverbindg., A. Brezina. 31—32, 33—34, 42—43.

— Bildung b. d. Oxydation v. Lutidin, H. Weidel u. J. Herzig. 2—5, 41—42.

Isophtalsäure: Aus Aldehydharz m. Salpetersäure, G. L. Ciamician. 199.

Isopropylalkohol: Zers. dess. durch erwärmten Zinkstaub, siehe Propylalkohol, Hans Jahn. 401.

J.

Jodate, Chlorate, Bromate, Best. d. Halogene in dens., F. Fleissner. 313.

Jodide von Kohlenwasserstoffen, Einwirkung von Quecksilberäthyl auf dieselben nnd eine neue Synthese des Acetylens, Wilhelm Suida. 713.

Jodoform: Aus Eichenrindengerbsäure und ihren Anhydriden, aus Gallussäure, Phloroglucin, Protokatechusäure, Maclurin, Catechin, Kinoïn, Hopfengerbsäure, C. Etti. 275.

— Einwirkung dess. auf Quecksilberäthyl, Bild. v. Quecksilberäthyljodid, Jodäthyl, Äthylen u. Acetylen, Wilhelm Suida. 716—723.

Jodsaures Kali, saures, siehe Koliumjodat.

Jodsilber u. Chlorsilber: Verhältniss der Lichtempfindl. ders. zu der des Bromsilbers bei chem. Entwicklung des Lichtbildes, Josef Maria Eder. 343.

K.

Kalium-Ferridoxalat: *a)* Normales, grünes. *b)* Olivenbraunes. Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 766—769.

Kalium-Ferrooxalat: Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften dess. u. einige dadurch hervorgerufene Reactionen, J. M. Eder. 137.

— Darst. Eig. Zus., J. M. Eder u. E. Valenta. 772—774.

Kaliumjodat, saures: Nachweis, dass dieses nach Henry's Methode entsteht, nicht neutrales, F. Fleissner. 314.

Knochenleim: Verhalten dess. bei der trockenen Destillation. Bild. v. Pyrocoll, Pyrrol, Homopyrrol, Dimethylpyrrol u. höheren Homologen, v. Kohlenwasserstoffen, Methylamin, Butylamin, Chinolin (?), Abwesenheit v. Pyridinbasen in den Destillationsproducten, H. Weidel u. G. L. Ciamician. 279.

Kohlenwasserstoff: Über einen neuen — der Camphergruppe, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 587.

Kohlenwasserstoffe: Einwirkung der Jodide ders. auf Quecksilberäthyl u. eine neue Synthese des Acetylens, Wilhelm Suida. 713.

Kraft, elektromotorische: Bestimmung der — — eines Smee, Franz Exner. 66—70.
— — Bestimmung der — — eines Volta, Franz Exner. 70—72.
— — **effective:** Franz Exner. 58—59.
— — **theoretische:** Franz Exner. 58—59.
Kreosol: Aus Guajakharz b. d. Destillation über Zinkstaub, K. Bötsch. 615, 616.
Kryohydrate: Über die — von Guthrie, Heinrich Offer. 482.
— des salpeters. Kaliums, Chlornatriums, chlors. Kaliums, schwefels. Kaliums, calorimetrische Untersuchungen ders., Heinrich Offer. 489—495.
— d. chlors. Kaliums, salpeters. Kaliums, Chlorkaliums, Chlornatriums. Best. d. spec. Gew. ders.. Heinrich Offer. 496—503.
Kupfer: Trennung dess. v. Cadmium mittelst unterschwefligsauren Natrons, G. Vortmann. 952—954.
Kupferoxyd: Einwirkung einer ammoniakal. Lösung dess. auf Sulfoharnstoff. Bild. v. Dicyandiamid u. etwas Biguanidkupfersulfat, Robert Herth. 88—89.
— Einwirkung einer ammoniakal. Lösung dess. auf Diciandiamid. Bild. v. Biguanidkupfer, Robert Herth. 94—96.
Kupfersulfat: Einwirkung einer ammoniakal. Lösung dess. auf Dicyandiamid. Bild. v. Biguanidkupfersulfat, Robert Herth. 90—94.

L.

Lepidin (?): Aus Jodmethylchinolin u. Ätzkali, Zd. H. Skraup. 317—318.
— (Aus Cinchonin), Stellung d. Seitenkette in dems., Zd. H. Skraup. 805.
Licht: Über die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferridsalze durch dass., J. M. Eder. 755—763.
Lithium-Hydroxylammoniumplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 906, 907.
Lutidin: Isomere. Oxydationsproducte u. deren Abkömmlinge, H. Weidel u. J. Herzig. 1.
Lutidinsäure: Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Ammon, Calcium, Magnesium, Kupfer), Trock. Dest. d. Kalksalzes. Bild. v. Pyridin, Zerfall b. höherer Temp. für sich. Bild. v. Isonicotinsäure, Einwirkg. v. nasc. Wasserstoff, Vergleich mit den Isomeren, H. Weidel u. J. Herzig. 2—5, 20—22, 22—27, 27—28, 28, 36, 37—40.
— Stellung der Seitenketten in ders., Zd. H. Skraup. 805.

M.

Manganosulfochromit: Darst. Eig. Zus. Zers., Max Gröger. 248.
Meerwasser, siehe Wasser.
Mesitylen: Rückbildung dess. bei der trockenen Destillation des mesitylendisulfosauren Kaliums, L. Barth u. J. Herzig. 815—816.

Mesitylendisulfosäure: Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Kupfer, Baryum). Verh. gegen schmelz. Kali., Bild. v. Oxymesitylensäure gegen schmelzendes Natron, Dest. m. Cyankalium, Schmelzen mit ameisens. Natron, trockene Dest. des Kaliumsalzes, Regenerirung v. Mesitylen, Einwirkg. v. Brom, Bild. v. Dibrommesitylen, L. Barth u. J. Herzig. 807—817.

Metaäthyltoluol, siehe Äthtyltoluol.

Metahomosalicylsäure, siehe Oxytoluylsäure.

Metaxylenol: Aus Aldehydharz m. Zinkstaub, G. L. Ciamician. 203.

Metaxylol: Aus Guajakharz b. d. Dest. über Zinkstaub, K. Bötsch. 617.

Methylalkohol: Zersetz. dess. durch erwärmten Zinkstaub. Bild. v. Kohlenoxyd u. Wasserstoff neben wenig Grubengas, Hans Jahn. 379.

Methylamin: Aus Knochenleim b. d. trock. Destillation, H. Weidel u. G. L. Ciamician. 295.

— Aus den Röstproducten des Caffees, Oscar Bernheimer. 464.

Methylaurin: Einwirkg. v. Ammoniak u. Cyankalium, v. Luftsauerstoff, Karl Zulkowsky. 778, 781—782, 782—783.

Methylnaphtalin: Aus Aldehydharz m. Zinkstaub. G. L. Ciamician. 196.

Methylsalicylalkohol: Darst. Eig. Nichtidentität mit Caffeol, K. Bötsch. 622, 623.

Moleculargewicht: Die Änderung dess. u. das Molecularrefractionsvermögen, J. V. Janovsky. 298.

— Die Änderung dess. u. d. Molecularrefractionsvermögen. II. Folge, J. V. Janovsky. 512.

Molecularrefractionsvermögen, das, u. die Änderung des Molecular-gewichtes, J. V. Janovsky. 298.

— Dasselbe. 512.

Monamidoisatin: Darst. aus Isatindiamid, Salze (Ammonium, Kalium) Reduction mit Natriumalmagam, Bild. v. Dihydromonamidoisatin (als Natriumsalz) Constitution, Erwin v. Sommaruga. 579—583.

Monobromdipropylresorcin: Darst. Eig. Zus., K. Kariof. 261.

Monomethylhydrochinon: Einwirk. v. Brom. Bild. v. Dibromchinon, Rudolf Benedikt. 368.

Monomethylresorcin: Einwirkg. v. Brom in Eisessig. Bild. v. Tribrom-methylresorcin, Rudolf Benedikt. 368.

Mononitroäthylphenol: Aus rohem Äthylphenol. Darst. Eig. Baryumverbindung, W. Suida u. S. Plohn. 178—179.

Mononitropyrogallol: Notiz über dass., L. Barth. 882.

— Darst. Eig. Zus. Überführung in Amidopyrogallol, L. Barth. 882—885.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 883.

Mononitroresorcin flüchtiges: Darst. Eig. Zus. Dibromproduct. Constitution, P. Weselsky u. R. Benedikt. 894—795, 898—899.

Mononitroresorcinmonoäthyläther, flüchtiger: Darst. Eig. Zus. Monobromproduct, Constitution, P. Weselsky u. R. Benedikt. 892, 897 bis 899.

Mononitroresorcinmonoäthyläther, nichtflüchtiger: Darst. Eig. Zus. Dibromproduct, Constitution, P. Weselsky u. R. Benedikt. 892, 895—897, 898—899.

Mononitroresorcinmonomethyläther, flüchtiger: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 892, 898.

— nichtflüchtiger: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 892, 898.

Monosulfocinchoninsäure, isomere, Bild., H. Weidel u. A. Cobenzl. 868.

N.

Naphtalin: Formel dess., Rudolf Wegscheider. 910—915.

Naphtanthrachinon, siehe Dicarbonyldinaphtylen.

Naphtol (α): Einwirkung v. Oxalsäure u. Schwefelsäure auf dass., Bild. v. Dicarbonyldinaphtylen (Naphtantrachinon) daraus, Einwirkg. v. KHO, v. Chlor u. Brom auf letzteres (Dichlor-, Dibromproduct), Einwirk. v. Salpetersäure, M. Hönig. 251.

Naphtole: Einwirkung v. Bromwasser, Rudolf Benedikt. 367—368.

Naphtylaminplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 905 bis 906.

— Kryst. Best., A. Brezina. 905—906.

Natrium-Ferridoxalat: *a)* normales smaragdgrünes, Darst. Eig. Zus. *b)* olivenbraunes, J. M. Eder u. E. Valenta. 769—770.

Natrium-Ferrooxalat: Darst. Eig., J. M. Eder u. E. Valenta. 775—776.

Natron, unterschwefligsaures, Anwendg. dess. zur Trennung v. Kupfer u. Cadmium, G. Vortmann. 952—954.

Nicotinsäure: Aus Isocinchomeronsäure, H. Weidel u. J. Herzig. 16—18.

— aus Lutidin, H. Weidel u. J. Herzig. 41, 43.

— Kryst. Best. d. salzs. Platindoppelverbindg, A. Brezina. 17—18, 44.

— Stellung der Seitenkette in ders., Zd. H. Skraup. 801—802.

Nitrososulfhydantoïn: Zers. dess. durch Baryt u. über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure, Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 163.

Nitrsothioglycolsäure: Aus Nitrososulfhydantoïn u. Baryt, Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Blei, Silber, Eisen) Zersetz., Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 163—173.

O.

Octohydroidryl: Darst. Eig. Zus. Picrinsäureverbindung, G. Goldschmiedt. 226.

Orcin: Verhalten dess. gegen kohlens. Ammon. Bild. v. Paraorsellinsäure. Eig. Zus. React. Salze (Baryum, Kupfer, Kalium, Silber, Ammon), C. Senhofer u. C. Brunner. 236.

Ortho-Athylphenol, siehe Äthylphenol.

Oxalsäure: Über die Einwirkg. ders. u. der Schwefelsäure auf Naphtol, M. Hönig. 251.

Oxybenzoësäure (Meta): Aus Rufigallussäure. Josef Schreder. 436.

Oxychinon, Über das sog., u. einige Umwandlungsproducte der Rufigallussäure, Josef Schreder. 431.
— sog., Darst. Eig. Zus. Erkennung als ätherart. Derivat d. Hexaoxydiphenyls, Josef Schreder. 431—435.
Oxycinchomeronsäure, siehe Tricarbopyridinsäure.
α **Oxycinchoninsäure**: Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Silber) Verbind. mit Salzsäure, mit Salzsäure und Platinchlorid, Zerfall in höherer Temp., Bild. v. Chinophenol, Oxydation, Bild. v. Carbocinchomeronsäure, Constitution, Vergleich mit d. isomeren Oxycinchoninsäure, H. Weidel u. A. Cobenzl. 855—867.
— salzsaure, Kryst. Best., A. Brezina. 860—861.
Oxycuminsäure, über, Darst. aus Amidocuminsäure mit NO, Blei-, Silbersalz, Reactionen, Identität m. Thymooxycuminsäure aus Thymol, Constitution, Nitro-Amidocuminsäure, Silber-, Zinksalz d. Amidosäure. Äthylamidocuminsäure, E. Lippman u. R. Lange. 216.
Oxydiimidodiamidoisatin: Constitut., Erwin v. Somaruga. 576.
α **Oxyisophtalsäure**: Aus Aldehydharz m. Ätzkali, G. L. Ciamician. 201.
γ **Oxyisophtalsäure**: Aus Rufigallussäure, Darst. Eig. Zus. Salze (Barium, Kupfer) Äthyläther, Josef Schreder. 437—439.
Oxymesitylensäure: Bild. aus Mesitylendisulfosäure und schmelzenden Ätzalkalien, Eig. Zus. Baryumsalz, L. Barth u. J. Herzig. 812—814.
Oxystyrol, gebromtes, Darst. Eig. Zus. Baryumverbind., W. Suida u. S. Plohn. 180.
Oxyterephtalsäure: Aus Rufigallussäure, Josef Schreder. 439—440.
Oxytoluylsäure, (Metahomosalicylsäure), aus Aldehydharz mit Ätzkali. G. L. Ciamician. 202.

P.

Palmitinsäure aus den Röstproducten des Kaffees, Oscar Bernheimer. 465.
Paraäthyltoluol, siehe Äthyltoluol.
Paragluconsäure: Darst. Zus. Eig. Salze (Ammonium, Kalium, Baryum, Calcium). Zusammenstell. d. Isomeren, M. Hönig. 49—52, 53—55.
Paraorsellinsäure: Bild. aus Orcin und kohlens. Ammon. Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Kupfer, Kalium, Silber, Ammon), Zers. b. Erhitzen, C. Senhofer u. C. Brunner. 236.
Paratoluidinplatincyanür: Darst. Eig. Zus., Roman Scholz. 900, 905.
— Kryst. Best., A. Brezina. 905.
Paraxylol aus Guajakharz b. d. Destillat. über Zinkstaub, K. Bötsch. 617.
Pentabromphenol: Darst., Rudolf Benedikt. 363.
Pentabromphenolbrom (Hexabromphenol): Darst. Eig. Zus. Zersetz. b. Kochen mit Alkohol, Bild. v. Pentabromphenol, Umwandl. b. Erhitzen m. Anilin, Bild. v. Pentabromphenol u. Tribromanilin, Verhalt. gegen

Kalilauge, Zinn u. Salzsäure u. bei Erhitzen für sich, Rudolf Benedikt. 363—364.

Pentabromphenolbrom (Hexabromphenol): Krystallogr. Best., Ditscheiner L. 364.

Pentabromresorcin (Tribromresorcinbrom): Verh. gegen Alkohol und Essigsäure, Reduction mit H_2S, Rudolf Benedikt. 350—352.

Pentabromsappanin: Darst. Eig. Zus., Rudolf Benedikt. 356—357.

Phenanthren: Formel dess., Rudolf Wegscheider. 916—917.

Phenanthrenchinon: Über das Verh. dess. gegen Ammoniak, E. v. Sommaruga. 145.

Phenanthrendiimid aus Phenanthrenchinon, E. v. Sommaruga. 154.

Phenol: Vorkommen dess. in geringen Mengen in den Prod. d. trockenen Destill. d. Knochenleims, H. Weidel. u. G. L. Ciamician. 293.

Phenolderivate, siehe Bromoxylderivate des Benzols.

Phenole: Verh. ders. gegen Bromwasser, Rudolf Benedikt. 367.

Phenole und aromatische Säuren: Directe Einführung v. Carboxylgruppen in dieselben, II. Abhandl. Verhalten von Orcin gegen kohlens. Ammon, C. Senhofer u. C. Brunner. 236.

— — — — Directe Einführung von Carboxylgruppen in dieselben, III. Abhandl. Verhalten von Pyrogallussäure u. Gallussäure gegen kohlens. Ammon, C. Senhofer u. C. Brunner. 468.

Phenolorthosulfosäure: Über die — u. ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali, J. Herzig. 664.

— Reindarstellung u. Wassergehalt ihres Kaliumsalzes, Bild. v. Diphenol (para) und Brenzkatechin daraus, J. Herzig. 664—669.

Phenolorthosulfosaures Kalium mit 2 Mol. Krystallwasser. Krystallogr. Best. dess., A. Brezina. 666—667.

Phlobaphen aus Eichenrinde, Ident. mit d. ersten Anhydrid d. Eichengerbsäure, C. Etti. 269.

Phlorobromin: Bild. aus Phloroglucin, Rudolf Benedikt. 367.

Phloroglucin aus Eichenrindengerbsäure b. Schmelzen m. Kalihydrat, C. Etti. 277.

— Verh. gegen Bromwasser, Bild. v. Phlorobromin u. Hexabromphloroglucin, Rudolf Benedikt. 367.

Phosphoniumjodid: Über die Einwirkung dess. auf Schwefelkohlenstoff, Bild. v. Grubengas, von einer Molecularverbindg. v. PJ_2 mit CS_2 u. einer complicirten C, S, P, H u. O-hältigen Verbindg. daraus, Hans Jahn. 75—81, 82—87.

— Zers. dess. b. niederer Temp., Derselbe. 87.

Phosphorbijodid: Moleculare Verbindg. dess. mit Schwefelkohlenstoff, Zersetzung der letzteren durch Wasser, resp. Alkohol, Bild. einer complicirten Verbindg: $C_5S_7P_6H_6O_{12}$ neben H_2S u. HJ, resp. Äthyljodid, Hans Jahn. 83—86.

Phosphoroxychlorid: Über die Einwirkung einiger Metalle u. Metalloide (Ag, Cu, Hg, Pb, Fe, Zn, Cd, Mg, Al, Sn, P, As, S) auf dass. (Bild. v.

PCl_3 u. P_2O_5, Phosphaten, Chloriden, event. Phosphiden, Pyrophosphorylchlorid) u. die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd, B. Reinitzer u. Heinrich Goldschmidt. 413.

Phosphoroxyd: Über die Existenz dess. u. Bild. b. Einwirk. v. Zink, Magnesium, Aluminium, Phosphor auf Phosphoroxychlorid, B. Reinitzer u. Heinrich Goldschmidt. 413, 420—426.

Photochemie des Bromsilbers: Beiträge zu ders., Jos. Maria Eder. 327.

α-Picolin: Stellung der Seitenkette in dems., Zd. H. Skraup. 802.

β-Picolin: Stellung der Seitenkette in dems., Zd. H. Skraup. 802.

Picolinsäure: Stellung der Seitenkette in ders., Zd. H. Skraup. 801—802.

Picrotin: Zus. Eig., Barth u. Kretschy. 126.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 124.

— Physiolog. Wirkung, E. v. Fleischl. 126, 134.

— Identität dess. mit d. Hydrat d. Picrotoxids, L. Barth u. M. Kretschy. 127.

Picrotoxid: (Muthmassl.) Darstell. aus (neuem) Picrotoxin, L. Barth u. M. Kretschy. 117.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 117.

Picrotoxin: Untersuchung über dasselbe. Nachweis, dass es ein Gemisch. Trennung, Eig. Zus. der Bestandtheile, L. Barth u. M. Kretschy. 99.

— Giftwirkung dess., E. v. Fleischl. 132.

— (neues): Zus. Eig. Veränd. b. Umkrystallisiren, L. Barth u. M. Kretschy. 116.

— Kryst. Best., J. Loschmidt, V. v. Lang. 115.

— Giftwirkung, E. v. Fleischl. 134.

Platincyandoppelverbindungen: Über einige, Roman Scholz. 900.

Polarisation, galvanische: Franz Exner. 73.

Propyl- und Isopropylalkohol: Zers. ders. durch erwärmten Zinkstaub, Bild. v. Propylen u. Wasser, resp. Wasserstoff u. Polymeren des ersteren aus beiden Verbind., Hans Jahn. 401.

Propylen: Bild. aus Propyl- u. Isopropylalkohol b. Erhitzen m. Zinkstaub, Hans Jahn. 401.

— aus Essigsäure und erhitzt. Zinkstaub, Hans Jahn. 685.

— aus Aceton u. erhitzt. Zinkstaub, Hans Jahn. 691.

— aus Essigsäureanhydrid, Hans Jahn. 696.

— Bild. aus Buttersäure u. Butyron beim Erhitzen mit Zinkstaub, Hans Jahn. 703—710.

Protokatechusäure aus Eichenrindengerbsäure b. Schmelzen mit Kalihydrat, C. Etti. 277.

Pseudocumol aus Guajakharz b. d. Destill. über Zinkstaub, K. Bötsch. 617—618.

Pyridin aus Isocinchomeronsäure, H. Weidel u. J. Herzig. 15.

— aus Lutidinsäure, H. Weidel u. J. Herzig. 27.

Pyridin- und Chinolinreihe: Zur Stellungsfrage in denselb., Zd. H. Skraup. 800.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

III. Lutidin.

Von Dr. H. Weidel und J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1879.)

Die Untersuchung der Verbindungen, welche ihre Entstehung der trockenen Destillation thierischer Materien verdanken, die der Eine von uns mit dem Studium der Oxydationsproducte der Picoline begonnen hat, haben wir nun auch auf das Lutidin ausgedehnt und wir sind bereits in der Lage, über die Resultate, welche wir erhielten, indem wir diese Basis in analoger Weise wie die Picoline oxydirten, in vorliegender Abhandlung zu berichten.

Als Material zu unserer Arbeit dienten die zwischen 150 bis 170° C. constant siedenden basischen Öle, die von Pyrrol vollkommen befreit und getrocknet waren. Aus diesen suchten wir zunächst durch systematisches Fractioniren eine Basis vom Siedepunkte 155° C., der fast überall für das Lutidin angegeben ist, zu isoliren. Obgleich wir diese Operation unzählige Male vornahmen, konnten wir zu einem eigentlichen, constanten Siedepunkte nicht gelangen, denn die Menge der anfänglich zwischen 5°, später innerhalb 1° übergehenden Basen war fast immer gleich; nur um 156 und 165° C. destillirten merklich grössere Quantitäten. Trotzdem gaben nicht nur das Ausgangsproduct (150—170°), sondern auch die einzelnen Portionen nach dem Fractioniren bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für das Lutidin (C_7H_9N) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen. Wir vereinigten daher Alles zwischen 150 — 160° und 160 — 170° abgehende zu zwei Fractionen. Dieselben gaben bei der Analyse:

I. 0·1440 Grm. der zwischen 150—160° siedenden Basen gaben 0·4132 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

II. 0·2120 Grm. der zwischen 160—170° siedenden Basen gaben 0·6095 Grm. Kohlensäure und 0·1603 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für C_7H_4N
C....	78·25	78·40	78·50
H....	8·43	8·40	8·41

Wir führten die Oxydation mit den Portionen getrennt aus, schicken aber gleich voraus, dass das qualitative absolut, das quantitative Ergebniss aber nahezu gleich war.

In beiden Fällen bilden sich als Hauptproducte zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$, woraus man folgern kann, dass in den zwischen 150 — 170° siedenden Basen zwei Lutidine vorhanden sind, welche durch Fractioniren nicht getrennt werden können.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte sind wir nach mehrfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

In eine Lösung von 300 Grm. übermangansauren Kalis in $4^1/_2$ Liter Wasser, welche auf circa 60—70° C. erwärmt wurden, trugen wir 50 Grm. der Basis ein. Die Erscheinungen sind dieselben, wie sie schon beim Picolin beobachtet wurden, nur verläuft die Reaction noch etwas stürmischer, wesswegen man für eine gute Abkühlung Sorge tragen muss und keine der dort angegebenen Vorsichtsmassregeln unterlassen darf. Hat sich die Einwirkung gemässigt, was nach circa 30 Minuten der Fall zu sein pflegt, so wird die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis alles Permanganat zerstört ist.

Nur eine höchst unbedeutende Menge von Lutidin entzieht sich der Oxydation und kann, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und vom Braunstein abfiltrirt ist, durch Destillation wiedergewonnen werden. Die Menge des wiedererhaltenen Lutidins bei der Oxydation von 1 Kilo betrug 40 Grm.

Der Braunstein muss gut gewaschen, oftmals ausgekocht und endlich gepresst werden, da er äusserst hartnäckig die Kali-

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

III. Lutidin.

Von Dr. H. Weidel und J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1879.)

Die Untersuchung der Verbindungen, welche ihre Entstehung der trockenen Destillation thierischer Materien verdanken, die der Eine von uns mit dem Studium der Oxydationsproducte der Picoline begonnen hat, haben wir nun auch auf das Lutidin ausgedehnt und wir sind bereits in der Lage, über die Resultate, welche wir erhielten, indem wir diese Basis in analoger Weise wie die Picoline oxydirten, in vorliegender Abhandlung zu berichten.

Als Material zu unserer Arbeit dienten die zwischen 150 bis 170° C. constant siedenden basischen Öle, die von Pyrrol vollkommen befreit und getrocknet waren. Aus diesen suchten wir zunächst durch systematisches Fractioniren eine Basis vom Siedepunkte 155° C., der fast überall für das Lutidin angegeben ist, zu isoliren. Obgleich wir diese Operation unzählige Male vornahmen, konnten wir zu einem eigentlichen, constanten Siedepunkte nicht gelangen, denn die Menge der anfänglich zwischen 5°, später innerhalb 1° übergehenden Basen war fast immer gleich; nur um 156 und 165° C. destillirten merklich grössere Quantitäten. Trotzdem gaben nicht nur das Ausgangsproduct (150—170°), sondern auch die einzelnen Portionen nach dem Fractioniren bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für das Lutidin (C_7H_9N) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen. Wir vereinigten daher Alles zwischen 150 — 160° und 160 — 170° abgehende zu zwei Fractionen. Dieselben gaben bei der Analyse:

I. 0·1440 Grm. der zwischen 150—160° siedenden Basen gaben 0·4132 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

II. 0·2120 Grm. der zwischen 160—170° siedenden Basen gaben 0·6095 Grm. Kohlensäure und 0·1603 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für C_7H_4N
C....	78·25	78·40	78·50
H....	8·43	8·40	8·41

Wir führten die Oxydation mit den Portionen getrennt aus, schicken aber gleich voraus, dass das qualitative absolut, das quantitative Ergebniss aber nahezu gleich war.

In beiden Fällen bilden sich als Hauptproducte zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$, woraus man folgern kann, dass in den zwischen 150 — 170° siedenden Basen zwei Lutidine vorhanden sind, welche durch Fractioniren nicht getrennt werden können.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte sind wir nach mehrfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

In eine Lösung von 300 Grm. übermangansauren Kalis in $4^1/_2$ Liter Wasser, welche auf circa 60—70° C. erwärmt wurden, trugen wir 50 Grm. der Basis ein. Die Erscheinungen sind dieselben, wie sie schon beim Picolin beobachtet wurden, nur verläuft die Reaction noch etwas stürmischer, wesswegen man für eine gute Abkühlung Sorge tragen muss und keine der dort angegebenen Vorsichtsmassregeln unterlassen darf. Hat sich die Einwirkung gemässigt, was nach circa 30 Minuten der Fall zu sein pflegt, so wird die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis alles Permanganat zerstört ist.

Nur eine höchst unbedeutende Menge von Lutidin entzieht sich der Oxydation und kann, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und vom Braunstein abfiltrirt ist, durch Destillation wiedergewonnen werden. Die Menge des wiedererhaltenen Lutidins bei der Oxydation von 1 Kilo betrug 40 Grm.

Der Braunstein muss gut gewaschen, oftmals ausgekocht und endlich gepresst werden, da er äusserst hartnäckig die Kali-

salze der gebildeten Säuren zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden hierauf unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht.

Hierauf wird in einem aliquoten Theil (30 CC.) die Menge des Kali bestimmt und danach die Flüssigkeit mit jener Menge einer genau titrirten Schwefelsäure versetzt, welche gerade hinreicht, alles Kali in neutrales schwefelsaures Kali umzuwandeln. Die Kalibestimmung muss ganz besonders sorgfältig ausgeführt werden, da sowohl ein geringer Überschuss als auch ein kleiner Abgang von Schwefelsäure zu bedeutenden Verlusten Veranlassung geben kann.

Nach dem Zusatze der Säure wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit als es eben geht concentrirt, und wenn die Masse dick geworden, über freiem Feuer weiter eingedampft. Dabei darf jedoch das Thermometer, mit welchem man zweckmässig die Masse stets umrührt, 150° C. nicht übersteigen.

Während des Eindampfens verflüchtigt sich eine geringe Quantität Ameisensäure, die wir als solche aus einer Probe durch Destillation dargestellt und erkannt haben.

Wenn nach längerem Erhitzen das Thermometer 105° zeigt, so wird das Eindampfen unterbrochen und nach dem Erkalten der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die vom schwefelsauren Kali getrennte Flüssigkeit wird nun abdestillirt und der Rest des Alkohols in flachen Schalen durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt.

Der so zurückbleibende Syrup enthält die gebildeten stickstoffhaltigen Oxydationsproducte, Oxalsäure und Spuren von schwefelsaurem Kali.

Vorerst wird die Oxalsäure entfernt. Zu diesem Behufe wird der Syrup in viel Wasser gelöst und dann in der Kochhitze äusserst vorsichtig so lange mit kohlensaurem Kalke versetzt, bis es in einer abfiltrirten Probe eben gelingt, Kalk nachzuweisen. Hierauf wird der abgeschiedene oxalsaure Kalk abfiltrirt.

Die Menge der bei der Oxydation sich bildenden Oxalsäure ist äusserst gering. Wir erhielten aus den Oxydationsproducten von 1 Kilo Lutidin nur circa 28 Grm. oxalsauren Kalk.

Das von Oxalsäure freie, abermals erhitzte Filtrat wird nun so lange mit kohlensaurem Blei versetzt, als sich dieses noch mit

den Säuren umsetzt. Hiedurch entsteht ein unlösliches Bleisalz (A), welches nach dem Erkalten von der löslichen Bleiverbindung (B) getrennt wird.

Das unlösliche Bleisalz A wird nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen in sehr viel Wasser vertheilt und hierauf mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt. Die vom abgeschiedenen Schwefelblei[1] filtrirte, stark sauer reagirende Lösung wird auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle zu bilden beginnen.

Lässt man nun die röthlich gefärbte Flüssigkeit durch einige Tage stehen, so ist eine namhafte Menge von Krystallen (C) abgeschieden, die, sobald keine Vermehrung derselben mehr eintritt, von dem dünnen Syrup (D) durch Absaugen getrennt werden. (D) liefert beim weiteren Eindampfen sowie beim längeren Stehen noch eine gewisse Menge von (C).

(C) besteht aus zwei Säuren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Werden die Krystalle nämlich mit grossen Quantitäten Wasser gekocht, so bleibt ein fast unlösliches Krystallpulver (E) zurück und kann durch Filtration von dem leicht löslichen Antheil (F) getrennt werden.

Die Krystalle (E), welche in Wasser fast unlöslich sind, werden aber von äusserst verdünnter Salzsäure beim Kochen gelöst und können daher durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, ist es nothwendig, sie 8—10mal aus verdünnter Salzsäure und zuletzt aus Wasser umzukrystallisiren. Erst dann erhält man bei der Analyse richtige Zahlen.

Ein Theil der Säure fällt aus der Lösung beim Abkühlen und längerem Stehen in kleinen, weissen Nädelchen, die oft zu harten Krusten verwachsen sind, nieder. Der letzte Rest der in

---

[1] Das Schwefelblei muss oftmals unter Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgekocht werden, da dasselbe bedeutende Quantitäten der Säure zurückhält, welche durch blosses Auswaschen nicht zu gewinnen sind.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

III. Lutidin.

Von Dr. H. Weidel und J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1879.)

Die Untersuchung der Verbindungen, welche ihre Entstehung der trockenen Destillation thierischer Materien verdanken, die der Eine von uns mit dem Studium der Oxydationsproducte der Picoline begonnen hat, haben wir nun auch auf das Lutidin ausgedehnt und wir sind bereits in der Lage, über die Resultate, welche wir erhielten, indem wir diese Basis in analoger Weise wie die Picoline oxydirten, in vorliegender Abhandlung zu berichten.

Als Material zu unserer Arbeit dienten die zwischen 150 bis 170° C. constant siedenden basischen Öle, die von Pyrrol vollkommen befreit und getrocknet waren. Aus diesen suchten wir zunächst durch systematisches Fractioniren eine Basis vom Siedepunkte 155° C., der fast überall für das Lutidin angegeben ist, zu isoliren. Obgleich wir diese Operation unzählige Male vornahmen, konnten wir zu einem eigentlichen, constanten Siedepunkte nicht gelangen, denn die Menge der anfänglich zwischen 5°, später innerhalb 1° übergehenden Basen war fast immer gleich; nur um 156 und 165° C. destillirten merklich grössere Quantitäten. Trotzdem gaben nicht nur das Ausgangsproduct (150—170°), sondern auch die einzelnen Portionen nach dem Fractioniren bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für das Lutidin (C_7H_9N) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen. Wir vereinigten daher Alles zwischen 150 — 160° und 160 — 170° abgehende zu zwei Fractionen. Dieselben gaben bei der Analyse:

I. 0·1440 Grm. der zwischen 150—160° siedenden Basen gaben 0·4132 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

II. 0·2120 Grm. der zwischen 160—170° siedenden Basen gaben 0·6095 Grm. Kohlensäure und 0·1603 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für C_7H_4N
C....	78·25	78·40	78·50
H....	8·43	8·40	8·41

Wir führten die Oxydation mit den Portionen getrennt aus, schicken aber gleich voraus, dass das qualitative absolut, das quantitative Ergebniss aber nahezu gleich war.

In beiden Fällen bilden sich als Hauptproducte zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$, woraus man folgern kann, dass in den zwischen 150 — 170° siedenden Basen zwei Lutidine vorhanden sind, welche durch Fractioniren nicht getrennt werden können.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte sind wir nach mehrfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

In eine Lösung von 300 Grm. übermangansauren Kalis in $4^1/_2$ Liter Wasser, welche auf circa 60—70° C. erwärmt wurden, trugen wir 50 Grm. der Basis ein. Die Erscheinungen sind dieselben, wie sie schon beim Picolin beobachtet wurden, nur verläuft die Reaction noch etwas stürmischer, wesswegen man für eine gute Abkühlung Sorge tragen muss und keine der dort angegebenen Vorsichtsmassregeln unterlassen darf. Hat sich die Einwirkung gemässigt, was nach circa 30 Minuten der Fall zu sein pflegt, so wird die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis alles Permanganat zerstört ist.

Nur eine höchst unbedeutende Menge von Lutidin entzieht sich der Oxydation und kann, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und vom Braunstein abfiltrirt ist, durch Destillation wiedergewonnen werden. Die Menge des wiedererhaltenen Lutidins bei der Oxydation von 1 Kilo betrug 40 Grm.

Der Braunstein muss gut gewaschen, oftmals ausgekocht und endlich gepresst werden, da er äusserst hartnäckig die Kali-

salze der gebildeten Säuren zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden hierauf unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht.

Hierauf wird in einem aliquoten Theil (30 CC.) die Menge des Kali bestimmt und danach die Flüssigkeit mit jener Menge einer genau titrirten Schwefelsäure versetzt, welche gerade hinreicht, alles Kali in neutrales schwefelsaures Kali umzuwandeln. Die Kalibestimmung muss ganz besonders sorgfältig ausgeführt werden, da sowohl ein geringer Überschuss als auch ein kleiner Abgang von Schwefelsäure zu bedeutenden Verlusten Veranlassung geben kann.

Nach dem Zusatze der Säure wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit als es eben geht concentrirt, und wenn die Masse dick geworden, über freiem Feuer weiter eingedampft. Dabei darf jedoch das Thermometer, mit welchem man zweckmässig die Masse stets umrührt, 150° C. nicht übersteigen.

Während des Eindampfens verflüchtigt sich eine geringe Quantität Ameisensäure, die wir als solche aus einer Probe durch Destillation dargestellt und erkannt haben.

Wenn nach längerem Erhitzen das Thermometer 105° zeigt, so wird das Eindampfen unterbrochen und nach dem Erkalten der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die vom schwefelsauren Kali getrennte Flüssigkeit wird nun abdestillirt und der Rest des Alkohols in flachen Schalen durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt.

Der so zurückbleibende Syrup enthält die gebildeten stickstoffhaltigen Oxydationsproducte, Oxalsäure und Spuren von schwefelsaurem Kali.

Vorerst wird die Oxalsäure entfernt. Zu diesem Behufe wird der Syrup in viel Wasser gelöst und dann in der Kochhitze äusserst vorsichtig so lange mit kohlensaurem Kalke versetzt, bis es in einer abfiltrirten Probe eben gelingt, Kalk nachzuweisen. Hierauf wird der abgeschiedene oxalsaure Kalk abfiltrirt.

Die Menge der bei der Oxydation sich bildenden Oxalsäure ist äusserst gering. Wir erhielten aus den Oxydationsproducten von 1 Kilo Lutidin nur circa 28 Grm. oxalsauren Kalk.

Das von Oxalsäure freie, abermals erhitzte Filtrat wird nun so lange mit kohlensaurem Blei versetzt, als sich dieses noch mit

den Säuren umsetzt. Hiedurch entsteht ein unlösliches Bleisalz (A), welches nach dem Erkalten von der löslichen Bleiverbindung (B) getrennt wird.

Das unlösliche Bleisalz A wird nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen in sehr viel Wasser vertheilt und hierauf mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt. Die vom abgeschiedenen Schwefelblei[1] filtrirte, stark sauer reagirende Lösung wird auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle zu bilden beginnen.

Lässt man nun die röthlich gefärbte Flüssigkeit durch einige Tage stehen, so ist eine namhafte Menge von Krystallen (C) abgeschieden, die, sobald keine Vermehrung derselben mehr eintritt, von dem dünnen Syrup (D) durch Absaugen getrennt werden. (D) liefert beim weiteren Eindampfen sowie beim längeren Stehen noch eine gewisse Menge von (C).

(C) besteht aus zwei Säuren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Werden die Krystalle nämlich mit grossen Quantitäten Wasser gekocht, so bleibt ein fast unlösliches Krystallpulver (E) zurück und kann durch Filtration von dem leicht löslichen Antheil (F) getrennt werden.

Die Krystalle (E), welche in Wasser fast unlöslich sind, werden aber von äusserst verdünnter Salzsäure beim Kochen gelöst und können daher durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, ist es nothwendig, sie 8—10mal aus verdünnter Salzsäure und zuletzt aus Wasser umzukrystallisiren. Erst dann erhält man bei der Analyse richtige Zahlen.

Ein Theil der Säure fällt aus der Lösung beim Abkühlen und längerem Stehen in kleinen, weissen Nädelchen, die oft zu harten Krusten verwachsen sind, nieder. Der letzte Rest der in

---

[1] Das Schwefelblei muss oftmals unter Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgekocht werden, da dasselbe bedeutende Quantitäten der Säure zurückhält, welche durch blosses Auswaschen nicht zu gewinnen sind.

der Lösung gebliebenen Substanz kann durch weiteres Eindampfen gewonnen werden.

Die Säure (E) ist, wie wir vorausschicken wollen, isomer mit der Cinchomeronsäure [1] und trotz scheinbarer kleiner Abweichungen, entschieden identisch mit der von Devar [2] und später von Ramsay [3] untersuchten Pyridendicarbonsäure. Wir wollen sie zum Unterschiede von den anderen sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren mit dem Namen Isocinchomeronsäure bezeichnen.

Dieselbe stellt ein weisses glanzloses Pulver dar, welches aus mikroskopischen, zu Drusen verwachsenen Blättchen besteht. Sie ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol etc. nahezu unlöslich. Nur bei anhaltendem Kochen wird sie von Wasser und Alkohol in Lösung gebracht. Leicht löst sich die Isocinchomeronsäure nur dann, wenn dem kochenden Wasser einige Tropfen einer mineralischen Säure zugesetzt werden.

Für sich erhitzt, sublimirt eine unbedeutende Menge unzersetzt, bei höherer Temperatur beginnt sie zu schmelzen und zersetzt sich hiebei unter Gasentwicklung und Bildung eines weissen Sublimates, welches in dampfförmigen Zustande einen stechenden Geruch besitzt.

Der Schmelzpunkt der vollkommen reinen Säure liegt bei 236° C.

Eine wässerige Lösung der Isocinchomeronsäure wird sowohl durch Bleizucker als auch durch Bleiessig als weisses Pulver gefällt. Der Niederschlag, den ersteres Reagens hervorbringt, ist im Überschusse desselben, sowie auch in sehr viel Wasser löslich.

Salpetersaures Silber bringt einen weissen undeutlich krystallinischen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist. Erhält man eine Lösung der Säure, welche mit essigsaurem Kupfer versetzt wurde, anhaltend im Sieden, so fällt allmälig ein undeutlich krystallinischer blau-

---

[1] Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, 1879, Mai-Heft.

[2] Zeitschrift für Chemie, 1871, pag. 116.

[3] Phil. mag., 1877, 246.

violetter Niederschlag, der, einmal gebildet, selbst in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist.

Lösungen der Isocinchomeronsäure, sowie die ihrer Salze färben sich mit Eisenoxydulsalzen zusammengebracht röthlichgelb und scheiden nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab.

Der Geschmack der Isocinchomeronsäure ist anfangs etwas bitter, hinterher aber entschieden sauer.

Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Säure ergaben:

I. 0·2426 Grm. Substanz gaben 0·4488 Grm. Kohlensäure und 0·0647 „ Wasser.

II. 0·3096 „ Substanz gaben 0·5701 Grm. Kohlensäure und 0·0869 „ Wasser.

III. 0·2873 „ Substanz gaben 0.5265 Grm. Kohlensäure und 0·0820 „ Wasser.

IV. 0·2826 „ Substanz gaben 22 CC. Stickstoff bei 25° C. und 745·7 Mm.

V. 0·3138 Grm. Substanz gaben 24·4 Stickstoff bei 24·4° C. und 748·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·45	50·42	49·98	—	—
H....	2·91	3·11	3·16	—	—
N....	—	—	—	8·70	8·54

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_7H_5NO_4$, welche folgende Werthe erfordert:

	$C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50·29	50·28
H....	2·99	3·06
N....	8·48	8·62

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die Isocinchomeronsäure meist mit 1 Molekül, unter Umständen auch mit $1^1/_2$ Wasser krystallisirt.

Erstere Verbindung scheidet sich aus heissen wässrigen oder nur geringen Spuren von Salzsäure enthaltenden concentrirten Lösungen ab. Die Bestimmungen gaben:

I. 0·3409 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0313 Grm. Wasser.
II. 0·3486 „ „ „ „ 100° „ 0·0348 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4+H_2O$
H_2O....	9·18	9·97	9·73

Die Verbindung mit $1^1/_2$ Moleküle Wasser scheidet sich beim langsamen Verdunsten aus kalten verdünnten Lösungen der Säure ab. Sie verliert bei langem Liegen an der Luft das $^1/_2$ Molekül Wasser.

Die Wasserbestimmung ergab
0·2825 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0399 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4+1^1/_2H_2O$
H_2O....	14·12	13·91

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde durch die Analyse folgender Salze geprüft.

Neutrales Kalisalz. Durch genaues Absättigen der Säure mit reinem Ätzkali und Eindampfen der Lösung erhält man dieses sehr leicht lösliche Salz in Form einer feinen, krystallinisch körnigen Ausscheidung, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Das Kalisalz ist in Alkohol fast unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·4724 Grm. Substanz gaben 0·5985 Grm. Kohlensäure und 0·0590 „ Wasser.
II. 0·4048 „ Substanz gaben 0·2856 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_7H_3K_2NO_4$
C	34·33	—	34·56
H	1·34	—	1·23
K	—	31·68	32·09

Das Salz enthält ein Molekül Wasser, welche bei 120° C. entweicht.

0·5087 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3K_2NO_4+H_2O$
H_2O	7·13	6·89

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen Weise, durch Neutralisiren einer bestimmten Quantität der Säure mit reinem Ätzkali und nachheriges Hinzufügen einer gleich grossen Menge freier Säure erhalten. Concentrit man die Lösung, so fällt das Salz in Form feiner farbloser harter Nadeln aus, welche bisweilen zu Büscheln verwachsen sind. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich. In Alkohol ist sie unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·5126 Grm. Substanz gaben 0·7662 Grm. Kohlensäure und 0·0971 „ Wasser.

II. 0·5679 „ Substanz gaben 0·2396 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C	40·77	—	40·97
H	2·10	—	1·95
K	—	18·91	19·02

Das lufttrockene Salz enthält $^1/_2$ Molekül Wasser, welches beim Erhitzen auf 120° C. leicht entweicht.

0·4418 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0176 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4+\frac{1}{2}H_2O$
H_2O....	3·97	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wir haben diese Verbindung in der von Ramsay angegebenen Weise dargestellt. Es fällt aus einer wässerigen, concentrirten, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure beim Zusatz von absolutem Alkohol in Form mikroskopischer, anscheinend prismatischer Nadeln aus. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, gibt schon unter 100° Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Ammonsalz. Sie ist krystallwasserfrei.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe: [1]

I. 0·4917 Grm. Substanz gaben 0·7493 Grm. Kohlensäure und 0·2369 „ Wasser.

II. 0·3642 „ Substanz gaben 0·3635 Grm. Platin, entsprechend 0·0626 „ Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3(NH_4)_2NO_4$
C....	41·54	—	41·79
H....	5·35	—	5·47
NH_3..	—	17·19	16·91

Saures Ammonsalz. Wird das beschriebene Ammonsalz solange im Wasserbade erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt, so verliert dasselbe ein Molekül Ammoniak und man erhält nach dem Umkrystallisiren das saure Ammonsalz in prächtigen, zu Drusen vereinigten Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.

Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht aber in warmem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung gab:

I. 0·2851 Grm. Substanz gaben 0·4802 Grm. Kohlensäure und 0·1122 „ Wasser.

---

1 Eine directe Bestimmung des gesammten Stickstoffes ist, da das Salz beim Überleiten von CO_2 zersetzt und ein Theil des gebildeten kohlensauren Ammons sich verflüchtigt, nicht ausführbar.

II. 0·2472 Grm. Substanz gaben 33·1 CC. Stickstoff bei 18° C. und 758·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C	45·93	—	45·64
H	4·44	—	4·34
N	—	15·44	15·30

Die Wasserbestimmung ergab:

0·3440 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0321 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4+H_2O$
H_2O	9·33	8·91

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen und theilt uns diesbezüglich Folgendes mit.

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 0{\cdot}5824 : 1 : 0{\cdot}3710$.

$\alpha = YZ = 90°\ 11'$; $\beta = ZX = 90°\ 1'$; $\gamma = XY = 95°\ 15'$.

Flächen: a (100), b (010), d (101), n (210) m (110), p ($1\bar{1}1$).

Fig. 2.

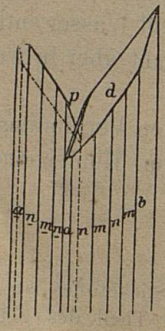
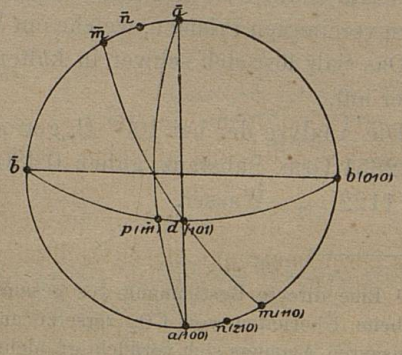


Fig. 1.



Winkel:

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a b	100 . 010	84° 46′	—	—	—
a m	100 . 110	28 51	—	—	—
a	100 . 210	15 52	15° 36′	3	9′
b m	010 . 110	—	55 55	3	16
b n	010 . 210	68 54	69 18	4	28
m n	110 . 210	15 58	13 17	3	24
a $\bar{b}$	100 . 0$\bar{1}$0	—	95 14	7	48
b c	010 . 001	89 55	—	—	—
c a	001 . 100	89 58	—	—	—
c d	001 . 101	32 36	—	—	—
d a	101 . 100	57 22	57 5	3	25
d {*d*}	101 {101}	—	65 16	1	—
m d	110 . 101	61 44	62 1	2	17
b d	010 . 101	—	87 2	7	13
b p	010 . 1$\bar{1}$1	104 52	105 23	1	—
d p	101 . 1$\bar{1}$1	—	17 40	1	—

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Alle Krystalle sind Juxtapositionszwillinge nach (001); die Verticalzone wird beherrscht durch Oscillation von *m* und *n* — in Fig. 2 nur auf der Vorderseite ausgeführt, rückwärts als eine Fläche gezeichnet; auf dieser Oscillationsfläche *(mn)* bilden die Auslöschungsrichtungen Winkel von beiläufig

8° und 82° mit der Kante zu (010),
85° „ 5° „ „ „ „ (101).

Neutrales Kalksalz. Man erhält diese Verbindung sowohl mit, als auch ohne Krystallwasser. Erstere scheidet sich in Form kreideweisser, glanzloser, zu Krusten verwachsener Krystallwarzen aus, wenn man eine verdünnte Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt und dann einige Zeit sich selbst überlässt. Verwendet man eine concentrirte Lösung, so tritt sofort Ausscheidung eines undeutlich krystallinischen Niederschlages ein.

Das so erhaltene Kalksalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Es ist sehr schwer ganz wasserfrei zu erhalten und verliert die letzten Spuren des Wassers erst bei 205—210° C.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·4148 Grm. Substanz gaben 0·1137 Grm. Kalk.

II. 0·3702 „ „ „ 0·2470 „ schwefelsauren Kalk.

III. 0·3466 Grm. Substanz gaben 0·5171 Grm. Kohlensäure und 0·0538 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C....	—	—	40·65	40·97
H....	—	—	1·72	1·46
Ca...	19·57	19·63	—	19·51

Die Wasserbestimmung ergab:
0·4163 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0637 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+2H_2O$
H_2O....	15·30	14·94

Das wasserfreie Salz scheidet sich aus Lösungen des Kalksalzes in der Wärme in feinen, atlasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab und kann aus den Mutterlaugen des vorigen durch weiteres Eindampfen gewonnen werden. Es ist, einmal gebildet, nur schwer in Wasser löslich.

Die Kalkbestimmung ergab:
0·3858 Grm. Substanz gaben 0·1046 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca	19·36	19·51

Das wasserfreie Kalksalz ist nach der Beschreibung mit dem von Ramsay dargestellten vollkommen identisch.

Saures Kalksalz. Scheidet sich in Form kurzer, zugespitzter mikroskopischer Prismen aus, wenn man eine concentrirte Lösung des sauren Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt, unter der Luftpumpe langsam verdunsten lässt. Das saure Kalksalz enthält Krystallwasser und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber bedeutend leichter löslich. Für die Analyse wurde die Verbindung bei 160° C. getrocknet. Die Kalkbestimmung ergab:

0·4269 Grm. Substanz gaben 0·0662 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca	11·07	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·4878 Grm. Substanz verloren bei 160° C. 0·0609 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4 + 1^1/_2H_2O$
H_2O	12·62	12·48

Neutrales Magnesiasalz. Durch Absättigen der Säure mit kohlensaurer Magnesia und Concentriren der Lösung, scheidet sich diese ziemlich schwer lösliche Verbindung in kreideweissen Drusen, welche aus haarfeinen Nädelchen bestehen, ab.

Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches erst bei sehr hoher Temperatur vollkommen entweicht.

Die Analyse des bei 190° C. getrockneten Salzes ergab:

0·3750 Grm. Substanz gaben 0·0776 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4$
Mg	12·42	12·69

Die lufttrockene Substanz enthält 5 Moleküle Wasser, wie folgende Wasserbestimmung zeigt.

0·2714 Grm. Substanz verloren bei 190° C. 0·0878 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4+5H_2O$
H_2O	32·35	32·25

Neutrales Kupfersalz. Wird eine verdünnte, siedende Lösung der Isocinchomeronsäure mit essigsaurem Kupfer versetzt, so entsteht beim weiteren Erwärmen ein lichtblaues, in grösseren Mengen blauviolett erscheinendes, undeutlich krystallinisches Kupfersalz, welches, einmal ausgeschieden, in Wasser unlöslich ist.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 210° C. im Kohlensäurestrom entweicht.

Beim Trocknen wird die Verbindung hellgrün.

Die Analyse ergab:

0·3382 Grm. Substanz gaben 0·4466 Grm. Kohlensäure, 0·0480 Grm. Wasser und 0·1179 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C	36·31	36·78
H	1·57	1·31
Cu	27·82	27·84

Die Wasserbestimmung erwies für das lufttrockene Salz 1 Molekül Krystallwasser.

0·3708 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0280 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4+H_2O$
H_2O	7·55	7·30

Wird das Kupfersalz bei 190° C. getrocknet, so hält es noch $^1/_2$ Molekül Wasser zurück.

Nach den bisher mitgetheilten analytischen Bestimmungen ist die Isocinchomeronsäure ale eine zweibasische, nach der Formel $C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ zusammengesetzte Säure zu betrachten,

welche aus dem Lutidin nach der Gleichung

$$C_7H_9N + 6O = C_7H_5NO_4 + 2H_2O$$

enstanden sein dürfte. Wie die folgenden Reactionen bis zur Evidenz beweisen, ist die Isocinchomeronsäure als Pyridindicarbonsäure zu betrachten.

Trockene Destillation mit Kalk.

Ramsay [1] hebt hervor, dass seine aus dem Picolin erhaltene Pyridindicarbonsäure für sich oder mit Ätznatron erhitzt, in Pyridin und Kohlensäure zerfällt. Da für diese Angaben die analytischen Belege fehlen, so haben wir diesen Versuch mit unserer Säure wiederholt. Es bildet sich nun, wie zu erwarten war, in der That fast die theoretische Menge Pyridin, wenn man das Kalksalz mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation unterwirft. Die Destillation, die Ausscheidung und Reinigung des gebildeten Pyridins wurde in ganz analoger Weise durchgeführt, wie sie der Eine von uns bereits gelegentlich der Untersuchung des Picolins [2] beschrieben hat.

Die gereinigte Basis besass den Siedepunkt 117° C., hatte alle Eigenschaften des Pyridins und gab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für Pyridin berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·1986 Grm. Substanz gaben 0·5513 Grm. Kohlensäure und 0·1146 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5N
C	75·75	75·96
H	6·40	6·33

Ebenso lieferte ein aus der Basis dargestelltes Platindoppelsalz den entsprechenden Platingehalt:

0·5281 Grm. Substanz gaben 0·1821 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NHCl+ptCl_2$
Pt	34·42	34·60

[1] Phil. mag. 1877, pag.

[2] Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch., 1879, Mai-Heft.

Nicotinsäure und Picolinsäure spalten sich viel glatter mit Natriumhydroxyd als mit Kalk; bei der Isocinchomeronsäure ist dies nicht der Fall, denn bei einem Versuche mit Natriumhydroxyd wurden nur Spuren von Pyridin erhalten, während hauptsächlich Ammoniak und eine stickstofffreie Verbindung gebildet wurde, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte. Der Ausbeute zufolge kann die Zersetzungsgleichung

$$\underbrace{C_7H_5NO_4}_{\text{Isocinchomeronsäure}} = 2CO_2 + \underbrace{C_5H_5N}_{\text{Pyridin}}$$

aufgestellt werden, denn wir erhielten aus 10 Grm. Säure 3·9 Grm. reines Pyridin, während die Gleichung 4·7 Grm. Basis verlangt.

Zerfall der Isocinchomeronsäure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man Isocinchomeronsäure etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, es sublimirt eine Substanz in feinen Krystallen unter spurenweiser Bildung von Pyridin, welche in Wasser leicht löslich sind und nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Säure besitzen.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir 8 Grm. der getrockneten Isocinchomeronsäure in einem kleinen Retörtchen, welches mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung war, auf 245° C. erhitzt. Bei Beginn der Gasentwicklung wurde ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet und nun destillirt allmälig das Zersetzungsproduct ab, welches sich im Retortenhals condensirt, während nur ein sehr kleiner Theil der angewendeten Säure sich tiefer zersetzt und als braunschwarze, nicht flüchtige Masse zurückbleibt.

Das Sublimationsproduct wurde, um es vom Pyridin, welches ihm anhaftet, zu befreien, in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und gekocht. Hat die Flüssigkeit wieder eine neutrale Reaction angenommen, so wird sie mit essigsaurem Kupfer in der Siedhitze gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelkupfer braucht nur mit Thierkohle etwas entfärbt und weiter concentrirt zu werden, um nach dem Erkalten die Säure in kleinen, feinen

Nadeln oder Drusen abzuscheiden. Die Substanz ist krystallwasserfrei, sublimirt und gibt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für eine Pyridinmonocarbonsäure ($C_6H_5NO_2$) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2929 Grm. Substanz gaben 0·6300 Grm. Kohlensäure und 0·1075 „ Wasser.

II. 0·2899 „ Substanz gaben 29·5 CC. Stickstoff bei 23° C. 747·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·65	—	58·53
H	4·07	—	4·06
N	—	11·27	11·38

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 229—230° C. Die Säure muss daher als Nicotinsäure (Schpct. 228° C.) angesprochen werden, worauf auch die übrigen Eigenschaften und ganz besonders die Identität der Platindoppelverbindung hinweisen.

Eine Platinbestimmung gab:

I. 0·6300 Grm. Substanz gaben 0·1880 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2$
Pt	29·83	29·98

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0·6661 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0·361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2+H_2O$
H_2O	5·42	5·18

Ein von Herrn Dr. Brezina durchgeführter krystallographischer Vergleich bestätigte die Identität dieser Verbindung mit der Platindoppelverbindung der Nicotinsäure. Er schreibt hierüber:

Ziemlich grosse, schlecht ausgebildete Krystalle, übereinstimmend mit den von Ditscheiner (Annal. d. Chem. u. Pharm.

Bd. 165, S. 328) gemessenen. Monoklin. $a : b : c = 1{\cdot}6233 : 1 : 1{\cdot}8251$; $\beta = 106° 5'$.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a c	100.001	73° 55′	73° 40′	75° 5′	8	1° 7′
$\overline{a}$ *p*	$\bar{1}00.\bar{1}11$	67 7	—	67 11	14	33
c p	$001.\bar{1}11$	71 20	71 20	70 52	14	40
p p′	$\bar{1}11.11\bar{1}$	72 28	—	72 49	7	46

Ausserdem wurden die noch vorhandenen Krystalle, welche Ditscheiner gemessen, sowie die neuerhaltenen optisch untersucht, wodurch ebenfalls die Identität hervorgeht.

Ditscheiners Krystalle (100) (a $\dot{c}$) = 64° 15′
Neue „ (100) (a $\dot{c}$) = 65 0.

Axenebene in beiden zur Symmetrieebene senkrecht; auf Platten parallel der Symmetrieebene und in einer Richtung, welche zu ihr senkrecht, um 8° bis 10° näher gegen (100) liegt, sind die Axen sichtbar.

Ramsay beschreibt, wie schon erwähnt wurde, unter dem Namen Pyridendicarbonsäure eine bei der Oxydation des Picolins entstehende Säure, welche den Schmelzpunkt 237·5, eine tiefrothe Eisenreaction und süssen Geschmack besitzt.

Unserer Säure kommt der Schmelzpunkt 236·5 zu und es ist daher wohl nicht zu zweifeln, dass die beiden Säuren identisch sind, zumal auch Ramsay's Säure gewiss nur aus dem Lutidin entstanden sein kann, da doch der Eine von uns vor Kurzem gezeigt hat, dass bei der Oxydation der Basen von der Zusammensetzung des Picolins nur Pyridinmonocarbonsäuren gebildet werden und Ramsay's Ausgangsproduct leicht Lutidin enthalten haben kann.

Dass Ramsay wirklich Lutidin in Händen hatte, geht ferner daraus hervor, dass er auch die später zu besprechende Lutidin-

säure erhielt, von welcher er seine Pyridendicarbonsäure nicht vollständig zu trennen vermochte. Er schreibt, pag. 250 seiner Abhandlung: „Die Mutterlauge der Dicarbopyridensäure setzten bei wiederholter fractionirter Krystallisation aus Alkohol sehr gut ausgebildete rhombische Krystalle ab.“ Die Säure besitzt nach seinen Angaben einen Schmelzpunkt von 216·5—217° und liefert mit Ferrosalzen eine gelbrothe Färbung.

Die Folge davon, dass Ramsay seine Säure nicht vollkommen von der Lutidinsäure zu trennen wusste, ist, dass sich seine Angaben bald auf die eine, bald auf die andere Säure beziehen. So kommt die tiefrothe Eisenreaction nicht der Isocinchomeronsäure zu, sondern sie besitzt dieselbe nur dann, wenn sie nicht vollkommen rein ist. Eine Trennung derselben aber von den letzten Spuren der Lutidinsäure, die in der That eine sehr empfindliche tiefrothe Eisenreaction besitzt, ist nur durch öfteres Umkrystallisiren zu bewerkstelligen.

Eine eigentliche Differenz besteht nur im Geschmack, der nach Ramsay süss sein soll, während die Isocinchomeronsäure einen anfänglich bitteren, später aber sauren Geschmack besitzt. Aber auch diese Differenz kommt vielleicht daher, dass Ramsay eine Lösung der Säure auf diese Eigenschaft geprüft hat. Wie wir uns nämlich überzeugen konnten, besitzen sehr verdünnte wässerige Lösungen der Isocinchomeronsäure etwas süsslichen Geschmack.

Die letzten Zweifel über die Identität beider Säuren werden aber durch den Schmelzpunkt eines aus der Isocinchomeronsäure hergestellten Chlorids beseitigt. Zur Darstellung verfuhren wir ganz in der von Ramsay angegebenen Weise und erhielten einen Körper, der in seinen Eigenschaften dem von ihm beschriebenen Chloride der Dicarbopyridensäure gleich war und den Schmelzpunkt 59·8° C. besass. (Ramsay gibt hiefür den Schmelzpunkt 60·5—61° an.)

Zur Darstellung der mit Eisenoxydulsalzen blutroth reagirenden Säure dient die bereits erwähnte Lösung (F). Dieselbe scheidet beim längeren Stehen noch eine kleine Menge von Isocinchomeronsäure ab. Um aus der dann erhaltenen Lösung die Säure rein darzustellen, verfuhren wir in folgender Weise.

Nachdem die noch abgeschiedene Isocinchomeronsäure entfernt ist, wird die Flüssigkeit nochmals in der schon angegebenen Weise mit kohlensaurem Blei gesättigt. Diese Behandlungsweise hat den Zweck, jene Menge der löslichen Bleisalze (B), welche bei der ersten Fällung mechanisch mitgerissen wurden, zu eliminiren.

Der Bleiniederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen eine Säure, die wir, wie schon erwähnt,

Lutidinsäure

nennen wollen, in fast weissen Nadeln, die einigemal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden müssen, um vollkommen rein zu sein.

So dargestellt, bildet sie eine aus weissen, kreidigen mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche in kaltem Wasser ziemlich, in warmem aber sehr leicht löslich ist; auch Alkohol löst sie beim Erwärmen reichlich auf. In Äther dagegen ist die Lutidinsäure fast unlöslich; ebenso verhält sie sich gegen Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.

Beim Erhitzen für sich zeigt die Säure ähnliche Erscheinungen wie die Isocinchomeronsäure.

Der Schmelzpunkt [1] der Säure, wenn sie ganz rein ist, liegt bei 219·3° C. (uncorr.).

Lösungen der Säure oder ihrer neutralen Salze werden durch Bleizucker und Bleiessig weiss gefällt. Der Niederschlag ist selbst in bedeutenden Quantitäten Wasser kaum löslich. Auch wird er durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung gebracht.

Salpetersaures Silber fällt die Säure flockig-weiss und der Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich.

Eine mässig concentrirte Lösung der Säure, wird durch Kupferacetat lichtblau und flockig gefällt. Der Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen pulverig und zeigt dann eine undeutlich krystallinische Structur.

[1] Der Schmelzpunkt einer nicht absolut reinen Säure wird immer um einige Grade zu nieder gefunden. Nicht ganz reine Präparate zeigen gewöhnlich den Schmelzpunkt 217° C, denselben gibt auch Ramsay für die neben Dicarbopyridensäure entstehende Substanz an.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Eisenoxydulsalze. Die Lösung der Säure nimmt beim Hinzufügen einer Eisenvitriolsolution eine intensiv rothe Färbung an, die der, welche von Rhodanverbindungen in Ferridsalzen hervorgebracht wird, in der Farbe sehr ähnlich sieht. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt noch bei sehr grosser Verdünnung ein. Lässt man die zusammengebrachten Lösungen stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der blutrothen Flüssigkeit ein braunrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab.

Die Lutidinsäure besitzt einen stark bitteren und widerlichen Geschmack.

Sie enthält Krystallwasser, welches schon im Wasserbade entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate:

I. 0·3132 Grm. Substanz gaben 0·5758 Grm. Kohlensäure und 0·0859 „ Wasser.

II. 0·2806 „ Substanz gaben 0·5161 Grm. Kohlensäure und 0·0779 „ Wasser.

III. 0·2717 „ Substanz gaben 0·5011 Grm. Kohlensäure und 0·0793 „ Wasser.

IV. 0·2991 „ Substanz gaben 22·6 CC. Stickstoff bei 21·1° C. und 752 Mm.

V. 0·3002 Grm. Substanz gaben 22·8 CC. Stickstoff bei 20·1° C. und 751·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·13	50·16	50·29	—	—
H....	3·04	3·08	3·24	—	—
H....	—	—	—	8·50	8·58

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Pyridindicarbonsäure berechnet sind, vollkommen überein:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50·29	50·19
H....	2·99	3·12
N....	8·48	8·54

Wir erhielten die Lutidinsäure stets nur mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, welches sie weder beim Liegen an der Luft noch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, sondern erst bei 100° C. verliert:

I. 0·3113 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

II. 0·3311 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4+H_2O$
H_2O....	9·86	9·80	9·73

Durch die Untersuchung folgender Salze wurde die Richtigkeit der oben gegebenen Formel sichergestellt.

Neutrales Kalisalz. Dasselbe bildet eine äusserst hygroskopische in Nadeln krystallisirende Masse, die sich aber schwierig rein erhalten lässt und sich in Folge dessen zur Analyse nicht eignet.

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen schon vorhin erwähnten Weise dargestellt. Es krystallisirt aus der mässig concentrirten Lösung beim langen Stehen in harten, zu Krusten vereinigten Krystallwarzen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber nahezu unlöslich.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 120° C. entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·5088 Grm. Substanz gaben 0·7695 Grm. Kohlensäure und 0·1040 „ Wasser.

II. 0·5797 „ Substanz gaben 0·2418 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C....	41·22	—	40·97
H....	2·27	—	1·95
K....	—	18·69	19·02

Die Wasserbestimmung ergab:

0·6072 Grm. Substanz verloren bei 120° C. 0·0275 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4+\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	4·52	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wird wie das der Isocinchomeronsäure dargestellt, welchem es auch sehr ähnlich ist. Das Salz bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Krystallmehl, welches aus rundlichen Körnern besteht, die aus feinen, radial angeordneten mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt sind.

Es ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslicher als das der Isocinchomeronsäure.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·4071 Grm. Substanz gaben 0·6219 Grm. Kohlensäure und 0·1957 „ Wasser.

II. 0·3792 „ Substanz gaben 0·3756 Grm. Platin, entsprechend 0·0646 Grm. Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C^7H^3(NH_4)_2NO_4$
C	41·67	—	41·79
H	5·34	—	5·47
NH_3	—	17·04	16·91

Saures Ammonsalz. Das neutrale Ammonsalz dieser Säure verliert beim Erhitzen auf 100° C., ein Molekül Ammoniak. Wir haben daher diese Verbindung auf demselben Wege erhalten können, wie das saure Ammonsalz der Isocinchomeronsäure.

Es unterscheidet sich von diesem durch seine grössere Löslichkeit in Wasser; auch kann es nicht in grösseren Krystallen, sondern nur in mikroskopischen, farblosen, hygroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn eine wässerige Lösung des Salzes unter einer Glocke über Schwefelsäure eindunstet.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

I. 0·2385 Grm. Substanz gaben 0·3987 Grm. Kohlensäure und 0·0952 „ Wasser.

II. 0·2715 „ Substanz gaben 37·5 CC. Stickstoff bei 22° C. und 750·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C	45·54	—	45·64
H	4·43	—	4·34
N	—	15·44	15·30

Das lufttrockene Salz enthält ein Molekül Krystallwasser wie die Bestimmung zeigt:

0·3488 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4 + H_2O$
H_2O	8·80	8·91

Neutrales Calciumsalz. Auch hier erhält man das Salz mit verschiedenem Wassergehalt, wenn man so verfährt, wie wir es bei dem Kalksalz der Isocinchomeronsäure bereits beschrieben haben.

In der Kälte fällt ein weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver aus, welches 3 Moleküle Wasser enthält, die erst bei 200° C. vollständig entweichen. Die Verbindung ist, einmal ausgeschieden, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Calciumoxyd.
II. 0·2674 „ „ „ 0·0721 „ „
III. 0·3204 „ „ „ 0·4793 „ Kohlensäure und 0·0508 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C	—	—	40·79	40·97
H	—	—	1·55	1·46
Ca	19·32	19·26	—	19·51

Die Wasserbestimmungen ergaben:

I. 0·3388 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0714 Grm. Wasser.
II. 0·4052 „ „ „ „ 210 „ 0·0846 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4 + 3H_2O$
H_2O	21·07	20·88	20·85

In der Hitze scheidet sich ein feinkörniges Salz aus, welches nur 1 Molekül Wasser enthält.

Die Analyse und Wasserbestimmung ergaben:

0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca	19·32	19·51

0·3495 Grm. Substanz verloren bei 200° C. 0·0253 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+H_2O$
H_2O	7·84	8·07

Saures Kalksalz. Aus einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des entsprechenden Ammonsalzes scheidet sich beim langsamen Verdunsten dieses in kleinen Nadeln krystallisirende Salz ab, welches in warmem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Die erste Abscheidung trennt man durch Aufstreichen auf poröse Platten von der Mutterlauge und reinigt das Pulver durch Umkrystallisiren aus Wasser. Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 140° entweicht.

Eine Kalkbestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

0·4882 Grm. Substanz gaben 0·0727 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca	10·64	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·5344 Grm. Substanz verloren bei 140° 0·0462 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4+H_2O$
H_2O	8·64	8·22

Neutrales Magnesiasalz. Wurde wie das entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure dargestellt. Es ist leichter in Wasser löslich als dieses und krystallisirt in glanzlosen, mikroskopischen Nadeln. Für die Analyse wurde es bei 190° C. getrocknet, da auch dieses Salz erst um 170° C. sein Wasser vollständig verliert.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

III. Lutidin.

Von Dr. H. Weidel und J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1879.)

Die Untersuchung der Verbindungen, welche ihre Entstehung der trockenen Destillation thierischer Materien verdanken, die der Eine von uns mit dem Studium der Oxydationsproducte der Picoline begonnen hat, haben wir nun auch auf das Lutidin ausgedehnt und wir sind bereits in der Lage, über die Resultate, welche wir erhielten, indem wir diese Basis in analoger Weise wie die Picoline oxydirten, in vorliegender Abhandlung zu berichten.

Als Material zu unserer Arbeit dienten die zwischen 150 bis 170° C. constant siedenden basischen Öle, die von Pyrrol vollkommen befreit und getrocknet waren. Aus diesen suchten wir zunächst durch systematisches Fractioniren eine Basis vom Siedepunkte 155° C., der fast überall für das Lutidin angegeben ist, zu isoliren. Obgleich wir diese Operation unzählige Male vornahmen, konnten wir zu einem eigentlichen, constanten Siedepunkte nicht gelangen, denn die Menge der anfänglich zwischen 5°, später innerhalb 1° übergehenden Basen war fast immer gleich; nur um 156 und 165° C. destillirten merklich grössere Quantitäten. Trotzdem gaben nicht nur das Ausgangsproduct (150—170°), sondern auch die einzelnen Portionen nach dem Fractioniren bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für das Lutidin (C_7H_9N) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen. Wir vereinigten daher Alles zwischen 150 — 160° und 160 — 170° abgehende zu zwei Fractionen. Dieselben gaben bei der Analyse:

I. 0·1440 Grm. der zwischen 150—160° siedenden Basen gaben 0·4132 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

II. 0·2120 Grm. der zwischen 160—170° siedenden Basen gaben 0·6095 Grm. Kohlensäure und 0·1603 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für C_7H_4N
C....	78·25	78·40	78·50
H....	8·43	8·40	8·41

Wir führten die Oxydation mit den Portionen getrennt aus, schicken aber gleich voraus, dass das qualitative absolut, das quantitative Ergebniss aber nahezu gleich war.

In beiden Fällen bilden sich als Hauptproducte zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$, woraus man folgern kann, dass in den zwischen 150 — 170° siedenden Basen zwei Lutidine vorhanden sind, welche durch Fractioniren nicht getrennt werden können.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte sind wir nach mehrfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

In eine Lösung von 300 Grm. übermangansauren Kalis in $4^1/_2$ Liter Wasser, welche auf circa 60—70° C. erwärmt wurden, trugen wir 50 Grm. der Basis ein. Die Erscheinungen sind dieselben, wie sie schon beim Picolin beobachtet wurden, nur verläuft die Reaction noch etwas stürmischer, wesswegen man für eine gute Abkühlung Sorge tragen muss und keine der dort angegebenen Vorsichtsmassregeln unterlassen darf. Hat sich die Einwirkung gemässigt, was nach circa 30 Minuten der Fall zu sein pflegt, so wird die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis alles Permanganat zerstört ist.

Nur eine höchst unbedeutende Menge von Lutidin entzieht sich der Oxydation und kann, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und vom Braunstein abfiltrirt ist, durch Destillation wiedergewonnen werden. Die Menge des wiedererhaltenen Lutidins bei der Oxydation von 1 Kilo betrug 40 Grm.

Der Braunstein muss gut gewaschen, oftmals ausgekocht und endlich gepresst werden, da er äusserst hartnäckig die Kali-

salze der gebildeten Säuren zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden hierauf unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht.

Hierauf wird in einem aliquoten Theil (30 CC.) die Menge des Kali bestimmt und danach die Flüssigkeit mit jener Menge einer genau titrirten Schwefelsäure versetzt, welche gerade hinreicht, alles Kali in neutrales schwefelsaures Kali umzuwandeln. Die Kalibestimmung muss ganz besonders sorgfältig ausgeführt werden, da sowohl ein geringer Überschuss als auch ein kleiner Abgang von Schwefelsäure zu bedeutenden Verlusten Veranlassung geben kann.

Nach dem Zusatze der Säure wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit als es eben geht concentrirt, und wenn die Masse dick geworden, über freiem Feuer weiter eingedampft. Dabei darf jedoch das Thermometer, mit welchem man zweckmässig die Masse stets umrührt, 150° C. nicht übersteigen.

Während des Eindampfens verflüchtigt sich eine geringe Quantität Ameisensäure, die wir als solche aus einer Probe durch Destillation dargestellt und erkannt haben.

Wenn nach längerem Erhitzen das Thermometer 105° zeigt, so wird das Eindampfen unterbrochen und nach dem Erkalten der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die vom schwefelsauren Kali getrennte Flüssigkeit wird nun abdestillirt und der Rest des Alkohols in flachen Schalen durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt.

Der so zurückbleibende Syrup enthält die gebildeten stickstoffhaltigen Oxydationsproducte, Oxalsäure und Spuren von schwefelsaurem Kali.

Vorerst wird die Oxalsäure entfernt. Zu diesem Behufe wird der Syrup in viel Wasser gelöst und dann in der Kochhitze äusserst vorsichtig so lange mit kohlensaurem Kalke versetzt, bis es in einer abfiltrirten Probe eben gelingt, Kalk nachzuweisen. Hierauf wird der abgeschiedene oxalsaure Kalk abfiltrirt.

Die Menge der bei der Oxydation sich bildenden Oxalsäure ist äusserst gering. Wir erhielten aus den Oxydationsproducten von 1 Kilo Lutidin nur circa 28 Grm. oxalsauren Kalk.

Das von Oxalsäure freie, abermals erhitzte Filtrat wird nun so lange mit kohlensaurem Blei versetzt, als sich dieses noch mit

den Säuren umsetzt. Hiedurch entsteht ein unlösliches Bleisalz (A), welches nach dem Erkalten von der löslichen Bleiverbindung (B) getrennt wird.

Das unlösliche Bleisalz A wird nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen in sehr viel Wasser vertheilt und hierauf mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt. Die vom abgeschiedenen Schwefelblei[1] filtrirte, stark sauer reagirende Lösung wird auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle zu bilden beginnen.

Lässt man nun die röthlich gefärbte Flüssigkeit durch einige Tage stehen, so ist eine namhafte Menge von Krystallen (C) abgeschieden, die, sobald keine Vermehrung derselben mehr eintritt, von dem dünnen Syrup (D) durch Absaugen getrennt werden. (D) liefert beim weiteren Eindampfen sowie beim längeren Stehen noch eine gewisse Menge von (C).

(C) besteht aus zwei Säuren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Werden die Krystalle nämlich mit grossen Quantitäten Wasser gekocht, so bleibt ein fast unlösliches Krystallpulver (E) zurück und kann durch Filtration von dem leicht löslichen Antheil (F) getrennt werden.

Die Krystalle (E), welche in Wasser fast unlöslich sind, werden aber von äusserst verdünnter Salzsäure beim Kochen gelöst und können daher durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, ist es nothwendig, sie 8—10mal aus verdünnter Salzsäure und zuletzt aus Wasser umzukrystallisiren. Erst dann erhält man bei der Analyse richtige Zahlen.

Ein Theil der Säure fällt aus der Lösung beim Abkühlen und längerem Stehen in kleinen, weissen Nädelchen, die oft zu harten Krusten verwachsen sind, nieder. Der letzte Rest der in

---

[1] Das Schwefelblei muss oftmals unter Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgekocht werden, da dasselbe bedeutende Quantitäten der Säure zurückhält, welche durch blosses Auswaschen nicht zu gewinnen sind.

der Lösung gebliebenen Substanz kann durch weiteres Eindampfen gewonnen werden.

Die Säure (E) ist, wie wir vorausschicken wollen, isomer mit der Cinchomeronsäure [1] und trotz scheinbarer kleiner Abweichungen, entschieden identisch mit der von Devar [2] und später von Ramsay [3] untersuchten Pyridendicarbonsäure. Wir wollen sie zum Unterschiede von den anderen sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren mit dem Namen Isocinchomeronsäure bezeichnen.

Dieselbe stellt ein weisses glanzloses Pulver dar, welches aus mikroskopischen, zu Drusen verwachsenen Blättchen besteht. Sie ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol etc. nahezu unlöslich. Nur bei anhaltendem Kochen wird sie von Wasser und Alkohol in Lösung gebracht. Leicht löst sich die Isocinchomeronsäure nur dann, wenn dem kochenden Wasser einige Tropfen einer mineralischen Säure zugesetzt werden.

Für sich erhitzt, sublimirt eine unbedeutende Menge unzersetzt, bei höherer Temperatur beginnt sie zu schmelzen und zersetzt sich hiebei unter Gasentwicklung und Bildung eines weissen Sublimates, welches in dampfförmigen Zustande einen stechenden Geruch besitzt.

Der Schmelzpunkt der vollkommen reinen Säure liegt bei 236° C.

Eine wässerige Lösung der Isocinchomeronsäure wird sowohl durch Bleizucker als auch durch Bleiessig als weisses Pulver gefällt. Der Niederschlag, den ersteres Reagens hervorbringt, ist im Überschusse desselben, sowie auch in sehr viel Wasser löslich.

Salpetersaures Silber bringt einen weissen undeutlich krystallinischen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist. Erhält man eine Lösung der Säure, welche mit essigsaurem Kupfer versetzt wurde, anhaltend im Sieden, so fällt allmälig ein undeutlich krystallinischer blau-

---

[1] Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, 1879, Mai-Heft.

[2] Zeitschrift für Chemie, 1871, pag. 116.

[3] Phil. mag., 1877, 246.

violetter Niederschlag, der, einmal gebildet, selbst in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist.

Lösungen der Isocinchomeronsäure, sowie die ihrer Salze färben sich mit Eisenoxydulsalzen zusammengebracht röthlichgelb und scheiden nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab.

Der Geschmack der Isocinchomeronsäure ist anfangs etwas bitter, hinterher aber entschieden sauer.

Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Säure ergaben:

I. 0·2426 Grm. Substanz gaben 0·4488 Grm. Kohlensäure und 0·0647 „ Wasser.

II. 0·3096 „ Substanz gaben 0·5701 Grm. Kohlensäure und 0·0869 „ Wasser.

III. 0·2873 „ Substanz gaben 0.5265 Grm. Kohlensäure und 0·0820 „ Wasser.

IV. 0·2826 „ Substanz gaben 22 CC. Stickstoff bei 25° C. und 745·7 Mm.

V. 0·3138 Grm. Substanz gaben 24·4 Stickstoff bei 24·4° C. und 748·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·45	50·42	49·98	—	—
H....	2·91	3·11	3·16	—	—
N....	—	—	—	8·70	8·54

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_7H_5NO_4$, welche folgende Werthe erfordert:

	$C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50·29	50·28
H....	2·99	3·06
N....	8·48	8·62

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die Isocinchomeronsäure meist mit 1 Molekül, unter Umständen auch mit $1^1/_2$ Wasser krystallisirt.

Erstere Verbindung scheidet sich aus heissen wässrigen oder nur geringen Spuren von Salzsäure enthaltenden concentrirten Lösungen ab. Die Bestimmungen gaben:

I. 0·3409 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0313 Grm. Wasser.
II. 0·3486 „ „ „ „ 100° „ 0·0348 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4+H_2O$
H_2O....	9·18	9·97	9·73

Die Verbindung mit $1^1/_2$ Moleküle Wasser scheidet sich beim langsamen Verdunsten aus kalten verdünnten Lösungen der Säure ab. Sie verliert bei langem Liegen an der Luft das $^1/_2$ Molekül Wasser.

Die Wasserbestimmung ergab
0·2825 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0399 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4+1^1/_2H_2O$
H_2O....	14·12	13·91

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde durch die Analyse folgender Salze geprüft.

Neutrales Kalisalz. Durch genaues Absättigen der Säure mit reinem Ätzkali und Eindampfen der Lösung erhält man dieses sehr leicht lösliche Salz in Form einer feinen, krystallinisch körnigen Ausscheidung, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Das Kalisalz ist in Alkohol fast unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·4724 Grm. Substanz gaben 0·5985 Grm. Kohlensäure und 0·0590 „ Wasser.
II. 0·4048 „ Substanz gaben 0·2856 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_7H_3K_2NO_4$
C	34·33	—	34·56
H	1·34	—	1·23
K	—	31·68	32·09

Das Salz enthält ein Molekül Wasser, welche bei 120° C. entweicht.

0·5087 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3K_2NO_4+H_2O$
H_2O	7·13	6·89

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen Weise, durch Neutralisiren einer bestimmten Quantität der Säure mit reinem Ätzkali und nachheriges Hinzufügen einer gleich grossen Menge freier Säure erhalten. Concentrit man die Lösung, so fällt das Salz in Form feiner farbloser harter Nadeln aus, welche bisweilen zu Büscheln verwachsen sind. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich. In Alkohol ist sie unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·5126 Grm. Substanz gaben 0·7662 Grm. Kohlensäure und 0·0971 „ Wasser.

II. 0·5679 „ Substanz gaben 0·2396 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C	40·77	—	40·97
H	2·10	—	1·95
K	—	18·91	19·02

Das lufttrockene Salz enthält $^1/_2$ Molekül Wasser, welches beim Erhitzen auf 120° C. leicht entweicht.

0·4418 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0176 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4+\frac{1}{2}H_2O$
H_2O....	3·97	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wir haben diese Verbindung in der von Ramsay angegebenen Weise dargestellt. Es fällt aus einer wässerigen, concentrirten, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure beim Zusatz von absolutem Alkohol in Form mikroskopischer, anscheinend prismatischer Nadeln aus. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, gibt schon unter 100° Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Ammonsalz. Sie ist krystallwasserfrei.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe: [1]

I. 0·4917 Grm. Substanz gaben 0·7493 Grm. Kohlensäure und 0·2369 „ Wasser.

II. 0·3642 „ Substanz gaben 0·3635 Grm. Platin, entsprechend 0·0626 „ Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3(NH_4)_2NO_4$
C....	41·54	—	41·79
H....	5·35	—	5·47
NH_3..	—	17·19	16·91

Saures Ammonsalz. Wird das beschriebene Ammonsalz solange im Wasserbade erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt, so verliert dasselbe ein Molekül Ammoniak und man erhält nach dem Umkrystallisiren das saure Ammonsalz in prächtigen, zu Drusen vereinigten Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.

Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht aber in warmem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung gab:

I. 0·2851 Grm. Substanz gaben 0·4802 Grm. Kohlensäure und 0·1122 „ Wasser.

---

1 Eine directe Bestimmung des gesammten Stickstoffes ist, da das Salz beim Überleiten von CO_2 zersetzt und ein Theil des gebildeten kohlensauren Ammons sich verflüchtigt, nicht ausführbar.

II. 0·2472 Grm. Substanz gaben 33·1 CC. Stickstoff bei 18° C. und 758·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C	45·93	—	45·64
H	4·44	—	4·34
N	—	15·44	15·30

Die Wasserbestimmung ergab:

0·3440 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0321 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4+H_2O$
H_2O	9·33	8·91

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen und theilt uns diesbezüglich Folgendes mit.

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 0{\cdot}5824 : 1 : 0{\cdot}3710$.

$\alpha = YZ = 90°\ 11'$; $\beta = ZX = 90°\ 1'$; $\gamma = XY = 95°\ 15'$.

Flächen: a (100), b (010), d (101), n (210) m (110), p ($1\bar{1}1$).

Fig. 2.

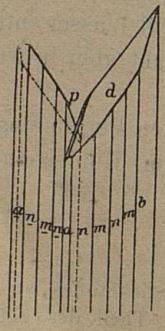
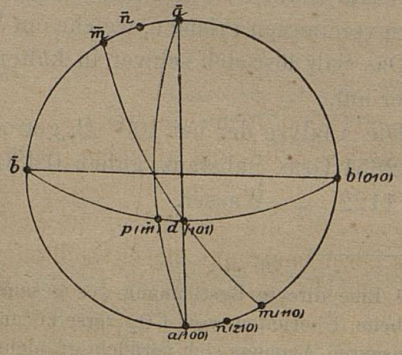


Fig. 1.



Winkel:

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a b	100 . 010	84° 46′	—	—	—
a m	100 . 110	28 51	—	—	—
a	100 . 210	15 52	15° 36′	3	9′
b m	010 . 110	—	55 55	3	16
b n	010 . 210	68 54	69 18	4	28
m n	110 . 210	15 58	13 17	3	24
a $\bar{b}$	100 . 0$\bar{1}$0	—	95 14	7	48
b c	010 . 001	89 55	—	—	—
c a	001 . 100	89 58	—	—	—
c d	001 . 101	32 36	—	—	—
d a	101 . 100	57 22	57 5	3	25
d {*d*}	101 {101}	—	65 16	1	—
m d	110 . 101	61 44	62 1	2	17
b d	010 . 101	—	87 2	7	13
b p	010 . 1$\bar{1}$1	104 52	105 23	1	—
d p	101 . 1$\bar{1}$1	—	17 40	1	—

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Alle Krystalle sind Juxtapositionszwillinge nach (001); die Verticalzone wird beherrscht durch Oscillation von *m* und *n* — in Fig. 2 nur auf der Vorderseite ausgeführt, rückwärts als eine Fläche gezeichnet; auf dieser Oscillationsfläche *(mn)* bilden die Auslöschungsrichtungen Winkel von beiläufig

8° und 82° mit der Kante zu (010),
85° „ 5° „ „ „ „ (101).

Neutrales Kalksalz. Man erhält diese Verbindung sowohl mit, als auch ohne Krystallwasser. Erstere scheidet sich in Form kreideweisser, glanzloser, zu Krusten verwachsener Krystallwarzen aus, wenn man eine verdünnte Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt und dann einige Zeit sich selbst überlässt. Verwendet man eine concentrirte Lösung, so tritt sofort Ausscheidung eines undeutlich krystallinischen Niederschlages ein.

Das so erhaltene Kalksalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Es ist sehr schwer ganz wasserfrei zu erhalten und verliert die letzten Spuren des Wassers erst bei 205—210° C.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·4148 Grm. Substanz gaben 0·1137 Grm. Kalk.

II. 0·3702 „ „ „ 0·2470 „ schwefelsauren Kalk.

III. 0·3466 Grm. Substanz gaben 0·5171 Grm. Kohlensäure und 0·0538 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C....	—	—	40·65	40·97
H....	—	—	1·72	1·46
Ca...	19·57	19·63	—	19·51

Die Wasserbestimmung ergab:
0·4163 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0637 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+2H_2O$
H_2O....	15·30	14·94

Das wasserfreie Salz scheidet sich aus Lösungen des Kalksalzes in der Wärme in feinen, atlasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab und kann aus den Mutterlaugen des vorigen durch weiteres Eindampfen gewonnen werden. Es ist, einmal gebildet, nur schwer in Wasser löslich.

Die Kalkbestimmung ergab:
0·3858 Grm. Substanz gaben 0·1046 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca	19·36	19·51

Das wasserfreie Kalksalz ist nach der Beschreibung mit dem von Ramsay dargestellten vollkommen identisch.

Saures Kalksalz. Scheidet sich in Form kurzer, zugespitzter mikroskopischer Prismen aus, wenn man eine concentrirte Lösung des sauren Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt, unter der Luftpumpe langsam verdunsten lässt. Das saure Kalksalz enthält Krystallwasser und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber bedeutend leichter löslich. Für die Analyse wurde die Verbindung bei 160° C. getrocknet. Die Kalkbestimmung ergab:

0·4269 Grm. Substanz gaben 0·0662 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca	11·07	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·4878 Grm. Substanz verloren bei 160° C. 0·0609 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4 + 1^1/_2H_2O$
H_2O	12·62	12·48

Neutrales Magnesiasalz. Durch Absättigen der Säure mit kohlensaurer Magnesia und Concentriren der Lösung, scheidet sich diese ziemlich schwer lösliche Verbindung in kreideweissen Drusen, welche aus haarfeinen Nädelchen bestehen, ab.

Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches erst bei sehr hoher Temperatur vollkommen entweicht.

Die Analyse des bei 190° C. getrockneten Salzes ergab:

0·3750 Grm. Substanz gaben 0·0776 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4$
Mg	12·42	12·69

Die lufttrockene Substanz enthält 5 Moleküle Wasser, wie folgende Wasserbestimmung zeigt.

0·2714 Grm. Substanz verloren bei 190° C. 0·0878 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4+5H_2O$
H_2O	32·35	32·25

Neutrales Kupfersalz. Wird eine verdünnte, siedende Lösung der Isocinchomeronsäure mit essigsaurem Kupfer versetzt, so entsteht beim weiteren Erwärmen ein lichtblaues, in grösseren Mengen blauviolett erscheinendes, undeutlich krystallinisches Kupfersalz, welches, einmal ausgeschieden, in Wasser unlöslich ist.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 210° C. im Kohlensäurestrom entweicht.

Beim Trocknen wird die Verbindung hellgrün.

Die Analyse ergab:

0·3382 Grm. Substanz gaben 0·4466 Grm. Kohlensäure, 0·0480 Grm. Wasser und 0·1179 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C	36·31	36·78
H	1·57	1·31
Cu	27·82	27·84

Die Wasserbestimmung erwies für das lufttrockene Salz 1 Molekül Krystallwasser.

0·3708 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0280 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4+H_2O$
H_2O	7·55	7·30

Wird das Kupfersalz bei 190° C. getrocknet, so hält es noch $^1/_2$ Molekül Wasser zurück.

Nach den bisher mitgetheilten analytischen Bestimmungen ist die Isocinchomeronsäure ale eine zweibasische, nach der Formel $C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ zusammengesetzte Säure zu betrachten,

welche aus dem Lutidin nach der Gleichung

$$C_7H_9N + 6O = C_7H_5NO_4 + 2H_2O$$

enstanden sein dürfte. Wie die folgenden Reactionen bis zur Evidenz beweisen, ist die Isocinchomeronsäure als Pyridindicarbonsäure zu betrachten.

Trockene Destillation mit Kalk.

Ramsay [1] hebt hervor, dass seine aus dem Picolin erhaltene Pyridindicarbonsäure für sich oder mit Ätznatron erhitzt, in Pyridin und Kohlensäure zerfällt. Da für diese Angaben die analytischen Belege fehlen, so haben wir diesen Versuch mit unserer Säure wiederholt. Es bildet sich nun, wie zu erwarten war, in der That fast die theoretische Menge Pyridin, wenn man das Kalksalz mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation unterwirft. Die Destillation, die Ausscheidung und Reinigung des gebildeten Pyridins wurde in ganz analoger Weise durchgeführt, wie sie der Eine von uns bereits gelegentlich der Untersuchung des Picolins [2] beschrieben hat.

Die gereinigte Basis besass den Siedepunkt 117° C., hatte alle Eigenschaften des Pyridins und gab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für Pyridin berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·1986 Grm. Substanz gaben 0·5513 Grm. Kohlensäure und 0·1146 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5N
C	75·75	75·96
H	6·40	6·33

Ebenso lieferte ein aus der Basis dargestelltes Platindoppelsalz den entsprechenden Platingehalt:

0·5281 Grm. Substanz gaben 0·1821 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NHCl+ptCl_2$
Pt	34·42	34·60

[1] Phil. mag. 1877, pag.

[2] Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch., 1879, Mai-Heft.

Nicotinsäure und Picolinsäure spalten sich viel glatter mit Natriumhydroxyd als mit Kalk; bei der Isocinchomeronsäure ist dies nicht der Fall, denn bei einem Versuche mit Natriumhydroxyd wurden nur Spuren von Pyridin erhalten, während hauptsächlich Ammoniak und eine stickstofffreie Verbindung gebildet wurde, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte. Der Ausbeute zufolge kann die Zersetzungsgleichung

$$\underbrace{C_7H_5NO_4}_{\text{Isocinchomeronsäure}} = 2CO_2 + \underbrace{C_5H_5N}_{\text{Pyridin}}$$

aufgestellt werden, denn wir erhielten aus 10 Grm. Säure 3·9 Grm. reines Pyridin, während die Gleichung 4·7 Grm. Basis verlangt.

Zerfall der Isocinchomeronsäure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man Isocinchomeronsäure etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, es sublimirt eine Substanz in feinen Krystallen unter spurenweiser Bildung von Pyridin, welche in Wasser leicht löslich sind und nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Säure besitzen.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir 8 Grm. der getrockneten Isocinchomeronsäure in einem kleinen Retörtchen, welches mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung war, auf 245° C. erhitzt. Bei Beginn der Gasentwicklung wurde ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet und nun destillirt allmälig das Zersetzungsproduct ab, welches sich im Retortenhals condensirt, während nur ein sehr kleiner Theil der angewendeten Säure sich tiefer zersetzt und als braunschwarze, nicht flüchtige Masse zurückbleibt.

Das Sublimationsproduct wurde, um es vom Pyridin, welches ihm anhaftet, zu befreien, in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und gekocht. Hat die Flüssigkeit wieder eine neutrale Reaction angenommen, so wird sie mit essigsaurem Kupfer in der Siedhitze gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelkupfer braucht nur mit Thierkohle etwas entfärbt und weiter concentrirt zu werden, um nach dem Erkalten die Säure in kleinen, feinen

Nadeln oder Drusen abzuscheiden. Die Substanz ist krystallwasserfrei, sublimirt und gibt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für eine Pyridinmonocarbonsäure ($C_6H_5NO_2$) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2929 Grm. Substanz gaben 0·6300 Grm. Kohlensäure und 0·1075 „ Wasser.

II. 0·2899 „ Substanz gaben 29·5 CC. Stickstoff bei 23° C. 747·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·65	—	58·53
H	4·07	—	4·06
N	—	11·27	11·38

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 229—230° C. Die Säure muss daher als Nicotinsäure (Schpct. 228° C.) angesprochen werden, worauf auch die übrigen Eigenschaften und ganz besonders die Identität der Platindoppelverbindung hinweisen.

Eine Platinbestimmung gab:

I. 0·6300 Grm. Substanz gaben 0·1880 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2$
Pt	29·83	29·98

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0·6661 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0·361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2+H_2O$
H_2O	5·42	5·18

Ein von Herrn Dr. Brezina durchgeführter krystallographischer Vergleich bestätigte die Identität dieser Verbindung mit der Platindoppelverbindung der Nicotinsäure. Er schreibt hierüber:

Ziemlich grosse, schlecht ausgebildete Krystalle, übereinstimmend mit den von Ditscheiner (Annal. d. Chem. u. Pharm.

Bd. 165, S. 328) gemessenen. Monoklin. $a : b : c = 1{\cdot}6233 : 1 : 1{\cdot}8251$; $\beta = 106° 5'$.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
a c	100.001	73° 55′	73° 40′	75° 5′	8	1° 7′
$\overline{a}$ *p*	$\bar{1}00.\bar{1}11$	67 7	—	67 11	14	33
c p	$001.\bar{1}11$	71 20	71 20	70 52	14	40
p p′	$\bar{1}11.11\bar{1}$	72 28	—	72 49	7	46

Ausserdem wurden die noch vorhandenen Krystalle, welche Ditscheiner gemessen, sowie die neuerhaltenen optisch untersucht, wodurch ebenfalls die Identität hervorgeht.

Ditscheiners Krystalle (100) (a $\dot{c}$) = 64° 15′
Neue „ (100) (a $\dot{c}$) = 65 0.

Axenebene in beiden zur Symmetrieebene senkrecht; auf Platten parallel der Symmetrieebene und in einer Richtung, welche zu ihr senkrecht, um 8° bis 10° näher gegen (100) liegt, sind die Axen sichtbar.

Ramsay beschreibt, wie schon erwähnt wurde, unter dem Namen Pyridendicarbonsäure eine bei der Oxydation des Picolins entstehende Säure, welche den Schmelzpunkt 237·5, eine tiefrothe Eisenreaction und süssen Geschmack besitzt.

Unserer Säure kommt der Schmelzpunkt 236·5 zu und es ist daher wohl nicht zu zweifeln, dass die beiden Säuren identisch sind, zumal auch Ramsay's Säure gewiss nur aus dem Lutidin entstanden sein kann, da doch der Eine von uns vor Kurzem gezeigt hat, dass bei der Oxydation der Basen von der Zusammensetzung des Picolins nur Pyridinmonocarbonsäuren gebildet werden und Ramsay's Ausgangsproduct leicht Lutidin enthalten haben kann.

Dass Ramsay wirklich Lutidin in Händen hatte, geht ferner daraus hervor, dass er auch die später zu besprechende Lutidin-

säure erhielt, von welcher er seine Pyridendicarbonsäure nicht vollständig zu trennen vermochte. Er schreibt, pag. 250 seiner Abhandlung: „Die Mutterlauge der Dicarbopyridensäure setzten bei wiederholter fractionirter Krystallisation aus Alkohol sehr gut ausgebildete rhombische Krystalle ab.“ Die Säure besitzt nach seinen Angaben einen Schmelzpunkt von 216·5—217° und liefert mit Ferrosalzen eine gelbrothe Färbung.

Die Folge davon, dass Ramsay seine Säure nicht vollkommen von der Lutidinsäure zu trennen wusste, ist, dass sich seine Angaben bald auf die eine, bald auf die andere Säure beziehen. So kommt die tiefrothe Eisenreaction nicht der Isocinchomeronsäure zu, sondern sie besitzt dieselbe nur dann, wenn sie nicht vollkommen rein ist. Eine Trennung derselben aber von den letzten Spuren der Lutidinsäure, die in der That eine sehr empfindliche tiefrothe Eisenreaction besitzt, ist nur durch öfteres Umkrystallisiren zu bewerkstelligen.

Eine eigentliche Differenz besteht nur im Geschmack, der nach Ramsay süss sein soll, während die Isocinchomeronsäure einen anfänglich bitteren, später aber sauren Geschmack besitzt. Aber auch diese Differenz kommt vielleicht daher, dass Ramsay eine Lösung der Säure auf diese Eigenschaft geprüft hat. Wie wir uns nämlich überzeugen konnten, besitzen sehr verdünnte wässerige Lösungen der Isocinchomeronsäure etwas süsslichen Geschmack.

Die letzten Zweifel über die Identität beider Säuren werden aber durch den Schmelzpunkt eines aus der Isocinchomeronsäure hergestellten Chlorids beseitigt. Zur Darstellung verfuhren wir ganz in der von Ramsay angegebenen Weise und erhielten einen Körper, der in seinen Eigenschaften dem von ihm beschriebenen Chloride der Dicarbopyridensäure gleich war und den Schmelzpunkt 59·8° C. besass. (Ramsay gibt hiefür den Schmelzpunkt 60·5—61° an.)

Zur Darstellung der mit Eisenoxydulsalzen blutroth reagirenden Säure dient die bereits erwähnte Lösung (F). Dieselbe scheidet beim längeren Stehen noch eine kleine Menge von Isocinchomeronsäure ab. Um aus der dann erhaltenen Lösung die Säure rein darzustellen, verfuhren wir in folgender Weise.

Nachdem die noch abgeschiedene Isocinchomeronsäure entfernt ist, wird die Flüssigkeit nochmals in der schon angegebenen Weise mit kohlensaurem Blei gesättigt. Diese Behandlungsweise hat den Zweck, jene Menge der löslichen Bleisalze (B), welche bei der ersten Fällung mechanisch mitgerissen wurden, zu eliminiren.

Der Bleiniederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen eine Säure, die wir, wie schon erwähnt,

Lutidinsäure

nennen wollen, in fast weissen Nadeln, die einigemal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden müssen, um vollkommen rein zu sein.

So dargestellt, bildet sie eine aus weissen, kreidigen mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche in kaltem Wasser ziemlich, in warmem aber sehr leicht löslich ist; auch Alkohol löst sie beim Erwärmen reichlich auf. In Äther dagegen ist die Lutidinsäure fast unlöslich; ebenso verhält sie sich gegen Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.

Beim Erhitzen für sich zeigt die Säure ähnliche Erscheinungen wie die Isocinchomeronsäure.

Der Schmelzpunkt [1] der Säure, wenn sie ganz rein ist, liegt bei 219·3° C. (uncorr.).

Lösungen der Säure oder ihrer neutralen Salze werden durch Bleizucker und Bleiessig weiss gefällt. Der Niederschlag ist selbst in bedeutenden Quantitäten Wasser kaum löslich. Auch wird er durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung gebracht.

Salpetersaures Silber fällt die Säure flockig-weiss und der Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich.

Eine mässig concentrirte Lösung der Säure, wird durch Kupferacetat lichtblau und flockig gefällt. Der Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen pulverig und zeigt dann eine undeutlich krystallinische Structur.

[1] Der Schmelzpunkt einer nicht absolut reinen Säure wird immer um einige Grade zu nieder gefunden. Nicht ganz reine Präparate zeigen gewöhnlich den Schmelzpunkt 217° C, denselben gibt auch Ramsay für die neben Dicarbopyridensäure entstehende Substanz an.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Eisenoxydulsalze. Die Lösung der Säure nimmt beim Hinzufügen einer Eisenvitriolsolution eine intensiv rothe Färbung an, die der, welche von Rhodanverbindungen in Ferridsalzen hervorgebracht wird, in der Farbe sehr ähnlich sieht. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt noch bei sehr grosser Verdünnung ein. Lässt man die zusammengebrachten Lösungen stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der blutrothen Flüssigkeit ein braunrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab.

Die Lutidinsäure besitzt einen stark bitteren und widerlichen Geschmack.

Sie enthält Krystallwasser, welches schon im Wasserbade entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate:

I. 0·3132 Grm. Substanz gaben 0·5758 Grm. Kohlensäure und 0·0859 „ Wasser.

II. 0·2806 „ Substanz gaben 0·5161 Grm. Kohlensäure und 0·0779 „ Wasser.

III. 0·2717 „ Substanz gaben 0·5011 Grm. Kohlensäure und 0·0793 „ Wasser.

IV. 0·2991 „ Substanz gaben 22·6 CC. Stickstoff bei 21·1° C. und 752 Mm.

V. 0·3002 Grm. Substanz gaben 22·8 CC. Stickstoff bei 20·1° C. und 751·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·13	50·16	50·29	—	—
H....	3·04	3·08	3·24	—	—
H....	—	—	—	8·50	8·58

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Pyridindicarbonsäure berechnet sind, vollkommen überein:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50·29	50·19
H....	2·99	3·12
N....	8·48	8·54

Wir erhielten die Lutidinsäure stets nur mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, welches sie weder beim Liegen an der Luft noch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, sondern erst bei 100° C. verliert:

I. 0·3113 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

II. 0·3311 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4+H_2O$
H_2O....	9·86	9·80	9·73

Durch die Untersuchung folgender Salze wurde die Richtigkeit der oben gegebenen Formel sichergestellt.

Neutrales Kalisalz. Dasselbe bildet eine äusserst hygroskopische in Nadeln krystallisirende Masse, die sich aber schwierig rein erhalten lässt und sich in Folge dessen zur Analyse nicht eignet.

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen schon vorhin erwähnten Weise dargestellt. Es krystallisirt aus der mässig concentrirten Lösung beim langen Stehen in harten, zu Krusten vereinigten Krystallwarzen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber nahezu unlöslich.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 120° C. entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·5088 Grm. Substanz gaben 0·7695 Grm. Kohlensäure und 0·1040 „ Wasser.

II. 0·5797 „ Substanz gaben 0·2418 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C....	41·22	—	40·97
H....	2·27	—	1·95
K....	—	18·69	19·02

Die Wasserbestimmung ergab:

0·6072 Grm. Substanz verloren bei 120° C. 0·0275 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4+\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	4·52	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wird wie das der Isocinchomeronsäure dargestellt, welchem es auch sehr ähnlich ist. Das Salz bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Krystallmehl, welches aus rundlichen Körnern besteht, die aus feinen, radial angeordneten mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt sind.

Es ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslicher als das der Isocinchomeronsäure.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·4071 Grm. Substanz gaben 0·6219 Grm. Kohlensäure und 0·1957 „ Wasser.

II. 0·3792 „ Substanz gaben 0·3756 Grm. Platin, entsprechend 0·0646 Grm. Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C^7H^3(NH_4)_2NO_4$
C	41·67	—	41·79
H	5·34	—	5·47
NH_3	—	17·04	16·91

Saures Ammonsalz. Das neutrale Ammonsalz dieser Säure verliert beim Erhitzen auf 100° C., ein Molekül Ammoniak. Wir haben daher diese Verbindung auf demselben Wege erhalten können, wie das saure Ammonsalz der Isocinchomeronsäure.

Es unterscheidet sich von diesem durch seine grössere Löslichkeit in Wasser; auch kann es nicht in grösseren Krystallen, sondern nur in mikroskopischen, farblosen, hygroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn eine wässerige Lösung des Salzes unter einer Glocke über Schwefelsäure eindunstet.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

I. 0·2385 Grm. Substanz gaben 0·3987 Grm. Kohlensäure und 0·0952 „ Wasser.

II. 0·2715 „ Substanz gaben 37·5 CC. Stickstoff bei 22° C. und 750·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C	45·54	—	45·64
H	4·43	—	4·34
N	—	15·44	15·30

Das lufttrockene Salz enthält ein Molekül Krystallwasser wie die Bestimmung zeigt:

0·3488 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4 + H_2O$
H_2O	8·80	8·91

Neutrales Calciumsalz. Auch hier erhält man das Salz mit verschiedenem Wassergehalt, wenn man so verfährt, wie wir es bei dem Kalksalz der Isocinchomeronsäure bereits beschrieben haben.

In der Kälte fällt ein weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver aus, welches 3 Moleküle Wasser enthält, die erst bei 200° C. vollständig entweichen. Die Verbindung ist, einmal ausgeschieden, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Calciumoxyd.
II. 0·2674 „ „ „ 0·0721 „ „
III. 0·3204 „ „ „ 0·4793 „ Kohlensäure und 0·0508 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C	—	—	40·79	40·97
H	—	—	1·55	1·46
Ca	19·32	19·26	—	19·51

Die Wasserbestimmungen ergaben:

I. 0·3388 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0714 Grm. Wasser.
II. 0·4052 „ „ „ „ 210 „ 0·0846 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4 + 3H_2O$
H_2O	21·07	20·88	20·85

In der Hitze scheidet sich ein feinkörniges Salz aus, welches nur 1 Molekül Wasser enthält.

Die Analyse und Wasserbestimmung ergaben:

0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca	19·32	19·51

0·3495 Grm. Substanz verloren bei 200° C. 0·0253 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+H_2O$
H_2O	7·84	8·07

Saures Kalksalz. Aus einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des entsprechenden Ammonsalzes scheidet sich beim langsamen Verdunsten dieses in kleinen Nadeln krystallisirende Salz ab, welches in warmem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Die erste Abscheidung trennt man durch Aufstreichen auf poröse Platten von der Mutterlauge und reinigt das Pulver durch Umkrystallisiren aus Wasser. Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 140° entweicht.

Eine Kalkbestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

0·4882 Grm. Substanz gaben 0·0727 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca	10·64	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·5344 Grm. Substanz verloren bei 140° 0·0462 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4+H_2O$
H_2O	8·64	8·22

Neutrales Magnesiasalz. Wurde wie das entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure dargestellt. Es ist leichter in Wasser löslich als dieses und krystallisirt in glanzlosen, mikroskopischen Nadeln. Für die Analyse wurde es bei 190° C. getrocknet, da auch dieses Salz erst um 170° C. sein Wasser vollständig verliert.

Die Magnesiabestimmung ergab:

0·2874 Grm. Substanz gaben 0·0604 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5MgNO_4$
Mg	12·60	12·69.

Das Salz enthält, wie das der Isocinchomeronsäure 5 Mol. Wasser, wie folgende Bestimmung erweist:

0·4286 Grm. Substanz verloren bei 190° C. 0·1402 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4+5H_2O$
H_2O	32·71	32·25

Neutrales Kupfersalz. Durch Erwärmen einer mässig concentrirten Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer dargestellt. Das Salz fällt in Form eines lichtblaugrünen Pulvers heraus, das entschieden krystallinisch und in Wasser unlöslich ist. Es kann daher durch Auswaschen vollkommen gereinigt werden.

Es enthält Krystallwasser, welches aber ebenso schwierig vollständig auszutreiben ist, wie bei dem entsprechenden Salze der Isocinchomeronsäure.

Wir haben die Verbindung zur Analyse bei 210° C. im Kohlensäurestrom getrocknet. Nach dem Vertreiben des Krystallwassers nimmt die Verbindung eine grasgrüne Farbe an.

Bei der analytischen Bestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·4145 Grm. Substanz gaben 0·5562 Grm. Kohlensäure und 0·0532 Grm. Wasser.

II. 0·4145 Grm. Substanz gaben 0·1442 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C	36·59	—	36·78
H	1·42	—	1·31
Cu ...	—	27·77	27·84

Das lufttrockene Salz enthält 3 Moleküle Wasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·5112 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0977 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4+3H_2O$
H_2O	19·11	19·12

Die Lutidinsäure sowohl, als auch die Isocinchomeronsäure verbinden sich mit Salzsäure oder anderen Säuren zu krystallisirten Verbindungen, wie dies bei anderen stickstoffhaltigen Säuren ähnlicher Natur (Picolinsäure, Nicotinsäure) der Fall ist, auch geben sie mit Salzsäure und Platinchlorid lose Verbindungen, die wir indessen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht näher untersuchten.

Nach den angeführten analytischen Daten ist die Lutidinsäure eine zweibasische Säure nach der Formel $C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ und könnte daher durch directe Oxydation eines Dimethylpyridins oder Lutidins entstanden sein.

Nach dieser Auffassung müsste die Lutidinsäure wie die Isocinchomeronsäure eine Pyridindicarbonsäure sein. Als entscheidender Beweis dafür ist die

trockene Destillation des Kalksalzes

der Lutidinsäure mit überschüssigem Ätzkalk anzuführen. Wie alle Pyridincarbonsäuren, zersetzt sich nämlich auch die Lutidinsäure bei dieser Operation in Kohlensäure und Pyridin. Den Versuch haben wir in der schon mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt, und erhielten thatsächlich ein öliges Product, welches die Eigenschaften des Pyridins besass. Da wir zu dieser Reaction nur 3 Grm. Säure anwandten, so konnten wir eine Siedepunktsbestimmung nicht vornehmen, und verwandelten daher die gewonnene Basis nach der Reinigung in das Platindoppelsalz, dessen Analyse die Identität ausser Zweifel stellte. Dieselbe ergab:

I. 0·4886 Grm. Substanz gaben 0·3799 Grm. Kohlensäure und 0·0910 Grm. Wasser.

II. 0·3717 Grm. Substanz gaben 0·1275 Grm. Platin.
III. 0·6115 „ „ „ 0·9269 Grm. Chlorsilber.
IV. 0·9183 „ „ „ 41·2 CC. Stickstoff bei 19·9° C. und 756·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_5H_5N+HCl+ptCl_2$
C....	21·20	—	—	—	21·03
H....	2·07	—	—	—	2·10
Pt....	—	34·30	—	—	34·60
Cl....	—	—	37·48	—	37·34
N....	—	—	—	5·11	4·90

Die Ausbeute ist, da der Verlauf der Reaction sehr glatt ist, fast quantitativ.

Zersetzung der Lutidinsäure bei hoher Temperatur.

Wird die Lutidinsäure einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung eine Pyridinmonocarbonsäure,[1] welche jedoch weder mit der Picolinsäure, noch mit der Nicotinsäure, wohl aber mit der kürzlich von Skraup[2] entdeckten dritten Pyridinmonocarbonsäure identisch ist.

Die neue Säure haben wir in analoger Weise dargestellt, wie die Nicotinsäure aus der Isocinchomeronsäure. Aus dem Kupfersalze abgeschieden, wird die Säure, die wir mit dem Namen

Isonicotinsäure

bezeichnen wollen, in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen, die in kaltem Wasser schwer, in siedendem etwas leichter löslich sind. In Alkohol ist diese Säure selbst bei der Siedhitze fast unlöslich.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Säure ohne erst zu schmelzen und verbreitet hiebei einen stechenden Geruch. Sie

---

[1] Hiebei tritt der penetrante Pyridingeruch auf, was wohl Ramsay veranlasst haben dürfte, anzunehmen, dass der Zerfall der Säure in Pyridin und Kohlensäure erfolgt.

[2] Sitzungsberichte d. kais. Akademie d. Wissensch., 1879, Juli-Heft.

hat einen angenehm sauren Geschmack. Ihre wässerige Lösung wird durch Silbernitrat gallertig weiss gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten in Form eines weissen Krystallpulvers wieder aus. Bleizucker, sowie Bleiessig vermögen die Säure nicht zu fällen.

Essigsaures Kupfer erzeugt in einer concentrirten heissen Lösung der Säure einen deutlich krystallinischen, grünen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt der Isonicotinsäure konnte nur im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt werden, was auch Skraup anführt. Wir haben ihn bei 309·5° C. beobachtet.

Die Säure krystallisirt ohne Krystallwasser.

Die Analysen der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·2678 Grm. Substanz gaben 0·5760 Grm. Kohlensäure und 0·0989 Grm. Wasser.

II. 0·3028 Grm. Substanz gaben 0·6491 Grm. Kohlensäure und 0·1123 Grm. Wasser.

III. 0·3063 Grm. Substanz gaben 31·4 CC. Stickstoff bei 21° C. 754·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·66	58·46	—	58·53
H	4·10	4·12	—	4·06
N	—	—	11·57	11·38

Die Richtigkeit dieser Formel haben wir durch die Untersuchung folgender Salze und Verbindungen controlirt.

Ammonsalz wird in Form feiner, seideglänzender, zu Krusten verwachsener, krystallwasserfreier Nadeln erhalten, wenn man eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure über Schwefelsäure langsam eindunsten lässt. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0·2842 Grm. Substanz gaben 0·5331 Grm. Kohlensäure und 0·1509 Grm. Wasser.

II. 0·2308 Grm. Substanz gaben 40·4 CC. Stickstoff bei 19·1° C. 759·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4(NH_4)NO_2$
C	50·15	—·—	51·43
H	5.90	—·—	5·71
N	—·—	20·09	20·00

Kalksalz wurde durch Absättigen einer verdünnten wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Beim langsamen Verdampfen krystallisirt die Verbindung in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln heraus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 170° vollständig entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·3652 Grm. Substanz gaben 0·0714 Grm. Kalk
II. 0·2629 „ „ „ 0·4908 Grm. Kohlensäure und 0·0715 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4CaNO_2$
C	—	50·91	50·70
H	—	3·02	2·81
Ca ...	13·96	—	14·08

Für das lufttrockene Salz ergab die Analyse einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

I. 0·4540 Grm. Substanz verloren bei 170° C. 0·0888 Grm. Wasser.
II. 0·3287 Grm. Substanz verloren bei 170° C. 0·0656 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4CaNO_2+2H_2O$
H_2O	19·56	19·96	20·22

Salzsäureverbindung. Löst man Isonicotinsäure in mässig concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten grosse, glänzende, monokline Säulen ab, die, obzwar wasserfrei, beim Liegen an der Luft doch nach einiger Zeit opak werden.

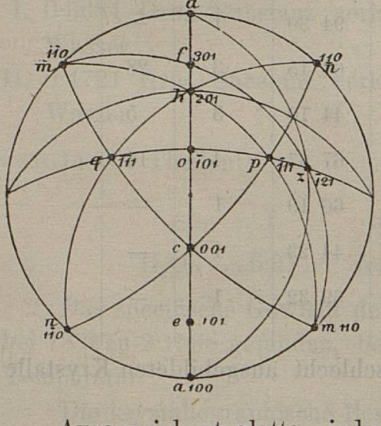
Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

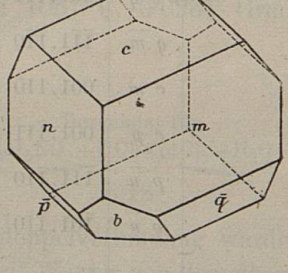
0·3218 Grm. Substanz gaben 0·2930 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl$
Cl	22·25	22·48

Die Messung der Krystalle, sowie alle weiteren krystallographischen Daten verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Brezina.





Ausgezeichnet glatte, jedoch zuweilen durch Zwillingsbau nach ($\bar{1}01$) gestörte Krystalle.

Krystallsystem triklin, pseudomonoklin, scheinbare Symetrieebene (010).

Elemente: $a : b : c = 1{\cdot}0788 : 1 : 1{\cdot}0500$. $\alpha = 90° 13{\cdot}1$; $\beta = 120° 52{\cdot}6$; $\gamma = 89° 44{\cdot}4$.

Flächen: a (100), c (001), e (101), o ($\bar{1}01$), h ($\bar{2}01$), m (110), n ($1\bar{1}0$), q ($\bar{1}1\bar{1}$), p ($\bar{1}11$), z ($\bar{1}21$).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
$a\ c$	100.001	58°57′	—	—	—
$c\ o$	001.$\bar{1}$01	59 11	59°12′	4	6
$\bar{a}\ o$	$\bar{1}$00.$\bar{1}$01	61 52	61 47	1	—
$c\ \bar{o}$	001.10$\bar{1}$	120 49	120 42	3	13
$o\ h$	$\bar{1}$01.$\bar{2}$01	31 0	31 9	1	—
$m\ n$	110.1$\bar{1}$0	85 25	85 31	1	—
$o\ q$	$\bar{1}$01·$\bar{1}\bar{1}$1	42 38	42 44	4	9
$o\ p$	$\bar{1}$01.$\bar{1}$11	42 54	43 1	4	3
$o\ \bar{p}$	$\bar{1}$01.1$\bar{1}\bar{1}$	137 6	137 1	1	—
$p\ \bar{q}$	$\bar{1}$11.11$\bar{1}$	94 28	94 30	1	—
$c\ q$	001.$\bar{1}\bar{1}$1	67 59	68 15	3	28
$q\ \bar{m}$	$\bar{1}\bar{1}$1.$\bar{1}\bar{1}$0	44 12	44 10	3	5
$c\ m$	001.110	67 50	67 37	4	14
$c\ p$	001.$\bar{1}$11	67 50	66 19	1	—
$p\ \bar{n}$	$\bar{1}$11.$\bar{1}$10	44 33	44 23	1	—
$o\ \bar{n}$	$\bar{1}$01.$\bar{1}$10	69 32	69 32	1	—

cq und *cp* sind an einem schlecht ausgebildeten Krystalle gemessen.

Spaltbarkeit ausgezeichnet ($\bar{1}$01).

Ebene der optischen Axen ohne merkbare Abweichung von der scheinbaren Symetrieebene, Bisectrix in der letzteren um 8°33 (in Glas gemessen) von 101 nach vorwärts geneigt.

Doppelbrechung energisch. Optisches Schema (nach Analogie der monoklinen Substanzen)

$$100\ \mathfrak{b}\underline{\mathfrak{a}} = 118°8—((8°33)); \bar{1}01\ \mathrm{A} = ((—11°4));$$
$$\bar{1}01\ \mathrm{B} = ((+\ 28°9))$$

für Natriumlicht.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Scheidet sich in grossen lichtorangegelben, stark glänzenden Krystallen ab, wenn man eine Lösung der Isonicotinsäure in mässig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und in einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Sie enthält wie die analogen Verbindungen der Picolinsäure und Nicotinsäure 1 Molekül Wasser.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3684 Grm. Substanz gaben 0·1039 Grm. Platin.
II. 0·4400 „ „ „ 0·5727 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2$
Pt	30·10	—	29·98
Cl	—	32·08	32·35

Die Wasserbestimmungen lieferten:

I. 0·3684 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0233 Grm. Wasser.
II. 0·4721 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0261 Grm. Wasser.

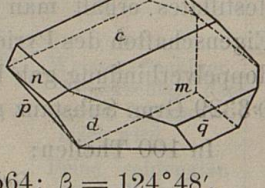
In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2+HCl+ptCl_2+H_2O$
H_2O	6·31	5·52	5·18

Das specifische Gewicht der Platindoppelverbindung wurde bei 18·9 zu 2·1568 gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Die nicht sehr glänzenden, ziemlich grossen Krystalle ergaben scheinbar — vergl. pag. 42.



Krystallsystem: Monoklin.
Elemente: $a : b : c = 1·5124 : 1 : 1·8564$; $\beta = 124°48'$.
Flächen: c (001), d ($\bar{1}01$), f (101), m (110), p ($\bar{1}11$).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
—	010.110	38°50′	—	—	—
m m′	110.$\bar{1}$10	—	77 41	4	6
—	100.001	55 12	—	—	—
c d	001.$\bar{1}$01	73 27	74 2	3	32
d f	$\bar{1}$01.101	75 54	74 50	1	—
c f	001.101	30 40	31 18	2	35
m p	$\bar{1}$10.$\bar{1}$11	30 17	30 12	6	16
p c	$\bar{1}$11.001	80 42	80 41	4	23
c m	001.110	69 1	69 7	5	13
d p	$\bar{1}$01.$\bar{1}$11	—	55 24	4	7
d m	$\bar{1}$01.$\bar{1}$10	—	66 56	4	10
m p′	$\bar{1}$10.11$\bar{1}$	65 15	66 1	1	—

Spaltbarkeit vollkommen (110) deutlich (001). Flächenausdehnung meist unsymmetrisch.

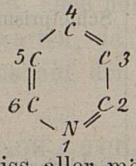
Optisches Schema (100) ca = 171° circa

Die Isonicotinsäure, auf so glatte Weise aus der Lutidinsäure, welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin liefert, entstanden, muss voraussichtlich bei dieser Zersetzungsweise ebenfalls Pyridin liefern. In der That erhält man leicht diese Basis, wenn man das Kalksalz der Isonicotinsäure in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Ätzkali gemischt der trockenen Destillation unterwirft. Nach passender Reinigung des Rohdestillates erhält man eine in Wasser lösliche Basis, die alle Eigenschaften des Pyridins besitzt. Die daraus dargestellte Platindoppelverbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:
0·3329 Grm. Substanz gaben 0·1148 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N+HCl+ptCl_2$
Pt	34·48	34·60

Die Reihe der Pyridinmonocarbonsäuren ist durch die Auffindung der Isonicotinsäure vervollständigt und man ist, die Gleichwerthigkeit der Plätze 2 und 6 im Körner'schen Pyridinschema



vorausgesetzt, zur Kenntniss aller möglichen isomeren Pyridinmonocarbonsäuren gelangt. Allerdings reicht das bis jetzt vorhandene Material nicht aus, um in diesen die Stellung der Carboxylgruppen zum Stickstoff zu bestimmen.

Der Übersicht halber wollen wir die Eigenschaften der 3 Pyridinmonocarbonsäuren nebeneinander stellen, um die Unterschiede derselben deutlich hervortreten zu lassen.

		Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure
Schmelzpunkt		134·6—136	228°	309°
Verhalten gegen	Wasser	In kaltem und warmem Wasser leicht löslich	In kaltem schwer, in heissem leicht löslich	In kaltem sehr schwer, beim Sieden leicht löslich
	Alkohol	In der Wärme leicht löslich	In der Wärme ziemlich leicht löslich	In der Wärme nur sehr schwierig löslich
	essigs. Blei	Wird nicht gefällt	Wird nicht gefällt	Wird nicht gefällt
	essigs. Kupfer	Fällt nach kurzer Zeit violette Blättchen, die im Wasser beim Kochen sich lösen	Erzeugt einen lichtblaugrünen Niederschlag, der auch in grossen Quantitäten Wasser sich nicht löst	Fällt die Säure in der Wärme in der Form eines hellgrünen krystallinischen Pulvers
	salpeters. Silber	Fällt dieselbe schleimigweiss	Wird weiss gefällt	Weisser, flockiger Niederschlag, der rasch krystallinisch wird
Krystallform d. Ammonsalzes		Triklin a:b:c=0·9556 : 1 : 0·987	Nur in kleinen, matten Nadeln zu erhalten, die nicht messbar sind.	Feine, seidenglänzende Nadeln

	Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure
Krystallform des Kalksalzes	Kleine glänzende nicht messbare Nadeln, die sehr schnell trüb werden	Schiefprismatisch	Feine weisse seidenglänzende Nadeln
Krystallform der salzs. Verbindung	Prismatisch a : b : c = 1 : 0·8993 : 0·5635 Kryst. werden schnell trübe	Schiefprismatisch a : b = 1·0619 : 1 Krystalle verändern sich gar nicht	Triklin a : b : c = 1·0788 : 1 : 1·0500 Krystalle werden nach kurzer Zeit opak
Krystallform der salzs. Platindoppelverbind.	Schiefprismatisch a : b : c = 1·4468 : 1 : 2·0404	Schiefprismatisch a : b : c = 1·6233 : 1 : 1·8251	Monoklin a : b : c = 1·5124 : 1 : 1·8564
Spec. Gew. d. Platindoppelverbind.	2·0672	2·1297	2·1568

Einwirkung von Wasserstoff auf die Lutidin- und Isocinchomeronsäure.

Die Cinchomeronsäure liefert bei der Einwirkung von Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, eine stickstofffreie Säure, welche beim Erhitzen in eine Säure $C_6H_6O_3$ und Kohlensäure zerfällt. Diese Reaction liefert in der That auch bei den abgehandelten Säuren stickstofffreie Producte, die inzwischen sehr schlecht krystallisiren. Erst in einer nächsten Abhandlung sollen sämmtliche stickstofffreie Säuren, welche aus den Pyridinmono- und Pyridindicarbonsäuren entstehen, ausführlich besprochen werden.

Da sowohl die Lutidin- als auch die Isocinchomeronsäure entschieden zweibasische, als Pyridindicarbonsäuren anzusprechende Verbindungen sind, so können die denselben correspondirenden Lutidine nur als Dimethylpyridine betrachtet werden. Ramsay[1] hebt zwar hervor, dass Lutidin gewiss kein Dimethylpyridin sei und stützt seine Behauptung darauf, dass er nicht vermochte, aus dem Methyläther der Dicarbopyridensäure durch Destillation mit Ätznatron bei der Rothglut Lutidin zu erhalten, ein Vorgang, der nach folgender Gleichung

[1] Phil. mag. [5], 4. 250.

$$C_5H_3N\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}+4Na(OH)=2H_2O+2Na_2CO_3+C_5H_3N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

hätte verlaufen sollen.

Die Entstehung des Lutidins nach dem angeführten Schema wäre aber, wie wir glauben, auch höchst merkwürdig und ist im Voraus wohl kaum zu erwarten, da doch offenbar die nächste Einwirkung des Ätznatrons auf den Methyläther im Sinne der Gleichung

$$C_5H_3N\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}+2NaOH=2\,CH_3(OH)+C_5H_3N\begin{cases}COONa\\COONa\end{cases}$$

verlaufen dürfte. Das gebildete Natronsalz aber wird bei hoher Temperatur nichts anderes als Pyridin liefern. In der That erhielt auch Ramsay, wie er selbst angibt, nur Pyridin.

In den letzten Jahren sind zu wiederholten Malen bei Untersuchungen Pyridindicarbonsäuren erhalten worden, und es finden sich daher in der Literatur einige Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$ beschrieben.

So beschrieb Dewar [1] eine Dicarbopyridensäure, welche später Ramsay näher untersucht hat. Die Producte, die diese Forscher in Händen hatten, sind nach dem eben Mitgetheilten entschieden identisch mit der Isocinchomeronsäure.

Ferner erhielt der Eine von uns [2] bei der Oxydation des Cinchonins, Cinchonidins und Chinins die Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$, welche bei 249—251° schmilzt.

Weiters beschreiben Ramsay und Dobbie [3] eine Dicarbopyridinsäure, welche durch Oxydation des Chinins mit übermangansaurem Kali erhalten wurde.

Endlich erhielten Hoogewerff und van Dorp [4] zwei Pyridindicarbonsäuren. Die eine derselben wurde durch Erhitzen der durch Oxydation des Chinins mit übermangansaurem Kali entstehenden Pyridintrincarbonsäure auf 180—190° dargestellt. Diese Säure schmilzt bei 254°, gibt keine Eisenreaction und krystallisirt ohne Wasser. Nach diesen spärlichen Mittheilungen zu urtheilen, ist dieselbe mit der Cinchomeronräure identisch,

---

[1] Zeitschrift für Chemie, 1871, 116.

[2] Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wissensch. 1874 April-Heft, 1875 Oct.-Heft und 1879 Mai-Heft.

[3] Berliner Berichte, 1878, 324.

[4] Berl. Berichte 1879, 747.

deren Schmelzpunkt bei 251° liegt und die weder eine Eisenreaction liefert, noch Krystallwasser besitzt.

Die andere war von den genannten Forschern[1] durch energische Oxydation des Chinolins gewonnen, und ihr Schmelzpunkt zu 222—225° angegeben worden. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz von beinahe 30° dürfte sie, wir wir vermuthen, ebenfalls mit der Cinchomeronsäure identisch sein.

Die Vermuthung gründet sich auf den Umstand, dass die Cinchomeronsäure aus Chinolsäure,[2] welche unbedingt ein Chinolinderivat[3] ist, entsteht und daher die Stellung 1, 2, 3 (siehe pag. 35) haben muss. Andererseits müsste die aus dem Chinolin entstehende Säure, wenn sie eine Pyridindicarbonsäure ist, ebenfalls die Stellung 1, 2, 3 besitzen, so dass also die beiden Säuren identisch sein müssen.

Da Ramsay und Dobbie[4] in einer späteren Abhandlung ihr Oxydationsproduct als eine Tricarbonsäure betrachten, so sind bis jetzt mit Sicherheit nur drei Pyridindicarbonsäuren bekannt, und wir wollen in der nachfolgenden Zusammenstellung die Unterschiede derselben besonders hervorheben.

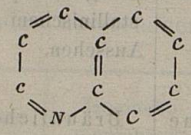
	Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Schmelzpunkt	220	236	249—251
Verhalten gegen Wasser	in kaltem schwer, in heissem leicht löslich.	selbst in heiss. sehr schwer löslich.	in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur spurenweise löslich.
Verhalten gegen Silbernitrat	Fällt gelatinös weiss.	Wird pulverig weiss gefällt.	Wird weiss deutlich krystallinisch gefällt.

[1] Berl. Berichte, 1879, 748 (Note).
[2] Akad.-Berichte, Mai-Heft.
[3] Akad.-Berichte, April-Heft.
[4] Berl. Berichte, 1879, 392.

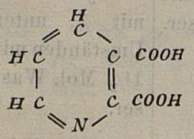
		Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Verhalten gegen	Bleiacetat	Weisser Niederschlag, der weder in viel Wasser, noch im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist.	Weisser krystallinisch. Niederschlag, der im Wasser theilweise, im Überschusse des Fällungsmittls. leicht löslich ist.	Erzeugt einen weissen, flockigen, in Wasser fast unlöslich. Niederschlag, der aber im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist.
	Kupferacetat	Lichtblauer, undeutlich krystallinisch. Niederschlag.	Erzeugt bei anhaltendem Kochen einen lichtblauvioletten Niederschlag von krystallinischem Aussehen.	Fällt die Substanz in der Kälte, doch ist der Niederschlag in einem kleinen Überschusse des Fällungsmittels löslich. Beim Erwärmen grüner Niederschlag, der sich in der Kälte wieder auflöst.
	Eisensulfat	Blutrothe Färbung. Nach längerem Stehen brauner Niederschlag.	Bräunlichgelbe Farbe. Abscheidung eines braunen Körpers nach längerem Stehen.	Keine Färbung.
	Krystallwasser der Säure	Krystalle mit 1 Mol. Wasser.	Krystallisirt mit 1, unter Umständen mit $1^1/_2$ Mol. Wasser.	Kein Krystallwasser.
	Krystallform des sauren Ammonsalzes	Feine, weisse Nadeln.	Trikline Prismen: a : b : c = 0·5824 : 1 : 0·3710	

	Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Zerfall beim Erhitzen	Kohlensäure und Isonicotinsäure vom Schmelzpunkt 309°.	Kohlensäure und Nicotinsäure vom Schmelzpunkt 229°.	

Über die Constitution, respective die Stellung der Carboxylgruppen, lässt sich zur Zeit wohl nur vermuthungsweise aussprechen, dass der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 2, 3 zukommt, wenn der Platz des Stickstoffs mit 1 bezeichnet wird. Diese Vermuthung scheint durch die Synthese des Chinolins, welche Baeyer[1] kürzlich ausgeführt hat, eine wesentliche Stütze erhalten zu haben. Die Constitutionsformel des Chinolins ist hienach durch



folgendes Schema auszudrücken und es kann ganz analog dem Vorgang bei der Bildung von Phtalsäure aus dem Naphtalin nur eine Dicarbonsäure mit benachbarter Stellung der Carboxylgruppen entstehen; demnach müsste der aus dem Chinolin entstehenden Dicarbonsäure (Cinchomeronsäure) die Formel



zugesprochen werden.

[1] Berl. Ber. XII. 1320.

Wir werden nun aus der Cinchomeronsäure durch Erhitzen eine Monocarbonsäure darzustellen versuchen. Diese Säure müsste einerseits mit einer der drei bereits mehrfach erwähnten Pyridinmonocarbonsäuren identisch sein, andererseits könnte derselben nur die Stellung 1, 2 oder 1, 3 zugeschieben werden. So dürften sich die ersten Anhaltspunkte für die Discussion der Stellungen gewinnen lassen.

Die löslichen Bleiverbindungen (B) werden ebenfalls mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einer krystallinischen Masse, wenn man dieselbe bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eindampft.

Mit Hilfe der Pumpe wird die krystallinische Ausscheidung (G) von dem zähen Syrup (H) befreit, welcher beim weiteren Eindampfen nach einiger Zeit noch weitere Mengen von (G) liefert.

Die Ausscheidung *(G)* wird zunächst durch wiederholtes Umkrystallisiren vom Syrup befreit, dann in viel Wasser gelöst und, da dieselbe noch sehr grosse Mengen von Isocinchomeron- und Lutidinsäure enthält, nochmals mit Bleicarbonat behandelt. Das Filtrat von den unlöslichen Bleisalzen liefert endlich nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, die weder durch Bleizucker gefällt, noch durch Eisenoxydulsalze geröthet wird. Sie besteht nun aus Nicotin- und Isonicotinsäure, welche man durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen kann.

Die Isonicotinsäure ist in diesem Lösungsmittel selbst beim Kochen nur sehr schwierig löslich, bleibt daher grösstentheils ungelöst zurück, wenn man das Gemisch mit nicht allzu grossen Mengen Alkohol einige Zeit im Sieden erhält. Durch mehrmalige systematische Wiederholung dieser Operation gelingt es endlich die Säuren vollkommen zu trennen. Schliesslich werden dieselben aus Wasser umkrystallisirt.

Die in Alkohol schwer lösliche Säure besass den Schmelzpunkt 307·5, hatte alle Eigenschaften der schon früher be-

schriebenen Isonicotinsäure und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

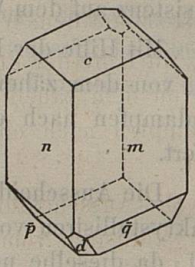
0·4149 Grm. Substanz gaben 0·8871 Grm. Kohlensäure und 0·1557 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·31	58·53
H	4·16	4·06

Lassen schon diese Angaben keinen Zweifel über die Identität der Säure zu, so wurde dieselbe auch durch den krystallographischen Vergleich der salzsauren Platindoppelverbindung bestätigt.

Starkglänzende kleine Krystalle, auf allen Flächen, mit Ausnahme von *p*, *q* und *d* mehrfache Bilder gebend.



Formen und Dimensionen denen von dem (auf pag. 33) sehr nahestehend; die Zone *pdq* zeigt jedoch mit Bestimmtheit den pseudosymetrischen Charakter. Sie ergab:

pd = 54° 24·7′, 54° 32·0′, 54° 40·8′, 54° 56·4

qd = 55° 19·0′, 55° 19·7′, 55° 17·6′, 55° 35′.

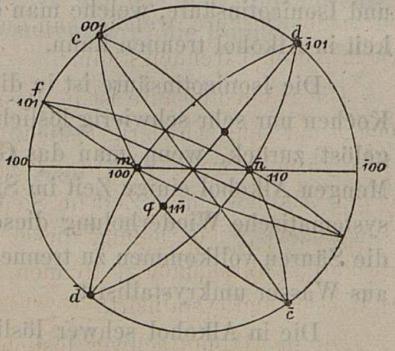
Somit:

Krystallsystem: triklin pseudomonoklin, scheinbare Symetrieebene (0 1 0).

Elemente:

$a : b : c = 1·4980 : 1 : 1·8508$

$\alpha = 89° 48′$; $\beta = 124° 26′$; $\gamma = 90° 23′$.



Flächen:

$c(001)\ d(\bar{1}01)\ m(110)\ n(1\bar{1}0)$
$p(\bar{1}11)\ q(1\bar{1}1)$

Zwillingsbildung:

$\{(010)\}$ u. a.

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
	100 . 001	55° 35'	—	—	—
cd	001 . $\bar{1}01$	73 31	—	—	—
mn	110 . $1\bar{1}0$	102	101 56	4	7
—	100 . 110	50 49	—	—	—
—	100 . $1\bar{1}0$	51 13	—	—	—
—	100 . 010	89 40	—	—	—
dp	$\bar{1}01$. $\bar{1}11$	55 24	55 25	4	6
dq	$\bar{1}01$. $\bar{1}\bar{1}1$	54 55	54 39	4	6
pq	$\bar{1}11$. $\bar{1}\bar{1}1$	110 18	109 59	6	16
db	$\bar{1}01$. 010	90 26	—	—	—
mc	110 . 001	69 13	69 8	5	1
cq	001 . $\bar{1}\bar{1}1$	80 43	80 52	3	8
qm	$\bar{1}\bar{1}1$. $\bar{1}\bar{1}0$	30 5	30 10	3	2
nc	$1\bar{1}0$. 001	69 7	68 53	4	3
cp	001 . $\bar{1}11$	80 38	80 45	1	—
$p\bar{n}$	$\bar{1}11$. $\bar{1}10$	30 15	30 24	2	2

Optisches Schema (100) c a = 165° circa

Der Vergleich dieser Zahlen mit den für diese Verbindung früher gegebenen lehrt die Uebereinstimmung Beider.

Die in Alkohol lösliche Säure besass den Schmelpunkt 229°, zeigte das Verhalten der Nicotinsäure und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für diese Verbindung berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·3933 Grm. Substanz gaben 0·8467 Grm. Kohlensäure und 0·1433 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58·81	58·53
H	4·05	4·06

Herr Dr. Brezina, der die aus dieser Säure dargestellte salzsaure Platindoppelverbindung krystallographisch verglich, fand dieselbe mit der analogen Verbindung der Nicotinsäure identisch.

Ausgezeichnet spiegelnde, bis 1 Ctm. grosse, nach der Symetrieaxe säulenförmige Krystalle übereinstimmend mit Ditscheiners Verbindung.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kant.	Fehler Mittel
am	100 . 110	57° 20'	57° 20'	57° 14'	2	2'
mm'	110 . $\bar{1}$10	65 20	65 20	65 11	2	2
cm	001 . 110	81 24	81 30	81 25	4	7
mp	$\bar{1}$10 . $\bar{1}$11	27 10	—	27 27	4	3
ap	$\bar{1}$00 . $\bar{1}$11	67 7	—	67 19	3	8
mp	110 . 111	62 1	—	61 46	3	2

Optisches Schema:

Ditscheiner's Krystalle (100) (a ç) = 64° 15',

Neu gemessene Verbindung (100) (a c) = 63° 9'.

Bei dieser Verbindung liegt die Bisectrix in der Symetrieebene, Axenwinkel in Glas=98° Na Licht.

Das Auftreten von Pyridinmonocarbonsäuren in grösserer Menge unter den Oxydationsprodukten der Lutidine erscheint für den ersten Augenblick etwas befremdend, da die Basis, wie wir uns durch den Siedepunkt und durch die eingangs citirten Analysen überzeugt haben, von Picolinen frei war.

Die beiden Monocarbonsäuren könnten, wenn sie nicht neben den Dicarbonsäuren aus dem Lutidin nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_3N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}}_{\text{Lutidin}} + O_5 = \underbrace{C_5H_4N\begin{cases}COOH\end{cases}}_{\text{Monocarbons.}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisens.}} + H_2O$$

gebildet werden, nur aus Basen entstehen, welche statt der zwei Methylgruppen ein Aethyl in der Nicotin-, respective in der Isonicotinsäurestellung enthielten. Solche aethilirte Pyridine scheinen aber in den von uns oxydirten Basen, nach unseren vorläufigen Trennungsversuchen mit Platinchlorid, nicht enthalten.

Die Bildung dieser Säuren wird also wohl im Sinne der gegebenen Gleichung erfolgt sein. In der That konnten wir (siehe pag. 3) aus dem Oxydationsgemisch Ameisensäure in nicht unerheblichen Quantitäten gewinnen, wodurch diese Erklärung sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Sowohl von der Darstellung der mit Bleisalzen fällbaren, als auch von der der nicht fällbaren Säuren hinterblieben syrupöse Massen (mit *D* und *H* bezeichnet), welche trotz mehrwöchentlichen Stehens keine Spur von Krystallisation mehr zeigten. Da sie nicht, in, für die weitere Untersuchung taugliche Form gebracht werden konnten und es nahe lag, dass hier unvollständig oxydirte Zwischenproducte vorliegen, so wurden dieselben mit Kali neutralisirt und in der Siedhitze so lange mit übermangansaurem Kali behandelt, bis dasselbe nur sehr langsam aufgebraucht zu werden begann. Wir erhielten denn auch in der That nach dieser Operation aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung, wenn wir sie in der beschriebenen Weise aufarbeiteten, weitere Mengen der Isocinchomeron- und Lutidinsäure. Es gelang so durch Wiederholung dieser Behandlungsweise fast Alles in die genannten Dicarbonsäuren überzuführen.

Aus diesen syrupösen Massen haben wir vergeblich Zwischenproducte, wie etwa eine Pyridinmonomethylcarbonsäure

$$C_5H_4N\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$$

in etwas grösseren Quantitäten darzustellen gesucht. Nur einmal erhielten wir eine bei 269° schmelzende Säure, die Zahlen gab, welche mit den für eine Methylmonocarbonsäure berechneten ganz gut übereinstimmten; die Menge derselben war aber zu gering, um sie ausführlich untersuchen zu können.

Um die Bildung der syrupösen Masse ganz zu umgehen, haben wir die Oxydation des Lutidins mit einer grösseren Menge Kaliumpermanganat ausgeführt, ohne aber unseren Zweck zu erreichen. Durch den Ueberschuss des Reagens wird die Ausbeute

an Dicarbonsäuren geringer, ohne dass qualitativ irgend etwas an dem Gange der Reaction geändert worden wäre.

Was endlich die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe in Anbetracht der mühevollen Darstellung, der schwierigen Trennung und Reinigung eine günstige zu nennen. Wir erhielten aus

500 Grm. der Lutidine (150—170°)
circa 25 „ Lutidin zurück
„ 140 „ Isocinchomeronsäure
„ 160 „ Lutidinsäure
„ 75 „ Nicotin- und Isonicotinsäure
„ 120 „ Syrup,

aus welchem wir noch namhafte Quantitäten der beiden Dicarbonsäuren gewinnen konnten.

Erhält die aufgestellte Behauptung, dass in den zwischen 150—170° siedenden Basen zwei isomere nach der Formel C_7H_9N zusammengesetzte Verbindungen enthalten seien, durch die Bildung zweier isomerer Säuren eine wesentliche Stütze, so bedürfte dieselbe noch des experimentellen Beweises. Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass sich diese Substanzen mit Hilfe der Platindoppelverbindungen werden trennen lassen. Wir kommen aber auf diese Verhältnisse erst in einem späteren Berichte zurück, da wir erst jetzt jene Mengen Platin, welche zu einer Trennung im Grossen nöthig sind, beschafft haben.[1]

Stellen wir schliesslich die hauptsächlichsten Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Die zwischen 150—170° siedenden Basen liefern bei der Oxydation zwei isomere Pyridincarbonsäuren und enthalten daher zwei isomere Lutidine.

2. Die Lutidine sind als Dimethylpyridine zu betrachten.

3. Beide Säuren geben bei der trockenen Destillation ihrer Salze Pyridin.

4. Die Isocinchomeronsäure spaltet sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Nicotinsäure.

5. Aus der Lutidinsäure entsteht bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure die dritte isomere Pyridinmonocarbonsäure (Isonicotinsäure).

[1] An dieser Stelle theile ich auch mit, dass ich das dritte Picolin aufgefunden habe, über welches ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

W.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der Pyridinbasen auch auf die höheren Homologen auszudehnen. Zunächst werden wir, obwohl sich Wischnegradsky[1] mit demselben Gegenstand zu beschäftigen angefangen hat, das Collidin in den Kreis unserer Arbeiten ziehen, da der Eine von uns schon seit einer Reihe von Jahren sich mit den Pyridinabkömmlingen beschäftigt und ausserdem die Untersuchung der Homologen desselben und zwar auch speciell in Bezug auf ihre Oxydationsproducte vor längerer Zeit und wiederholt[2] sich vorbehalten hat.

Nachschrift.

Nach dem Abschluss dieser Arbeit ist uns das jüngst erschienene Heft des Jahresberichts für 1878 in die Hand gekommen Aus diesem ersehen wir, dass Ramsay gegen seine frühere Behauptung aus dem Lutidin Dicarbonsäuren erhalten hat. Wahrscheinlich ist, so weit man dies aus den spärlichen Mittheilungen ersehen kann, seine β Säure mit unserer Jsocinchomeronsäure, seine γ Säure mit unserer Lutidinsäure identisch, so dass von drei Dicarbonsäuren aus dem Lutidin, die Er nach den letzten Mittheilungen anzunehmen scheint, nicht die Rede sein kann.

[1] Berl. Berichte, XII, September-Heft.

[2] Sitzungsbericht der kaiserl. Akademie 1878, Mai-Heft und ebendaselbst 1879, Mai-Heft.

Über eine neue Isomere der Gluconsäure.

Von **M. Hönig.**

Vorgelegt in der Sitzung am 11. December 1879.

Von der Gruppe der Kohlenhydrate angehörigen Säuren, denen die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$ zukommt, sind uns bisher drei bekannt geworden: Die Mannitsäure, Gluconsäure und Dextronsäure.

Chemisch sind diese drei Isomeren vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Mannitsäure nach den Untersuchungen von Gorup Besanez[1] beim Behandeln mit kohlensauren Salzen zwei ihrer Wasserstoffatome gegen Metallatome austauscht und durchwegs leicht lösliche und unkrystallisirbare Salze liefert, während bei den beiden anderen durch Metallcorbonate blos ein Atom Wasserstoff ersetzt wird und leicht und gut krystallisirende Salze der alkalischen Erden, nicht aber der Alkalien, erhalten werden können. Die Glucon- und Dextronsäure unterscheiden sich nach Habermann[2] nur in den etwas verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze und dem abweichenden Molecularrotationsvermögen der freien Säuren.

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Gluconsäure[3] konnte ich die Beobachtung machen, dass Salpetersäure von etwas geringerer Concentration als der Dichte 1·4 entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz ohne Einwirkung auf freie Gluconsäure bleibt, indem es mir nachher beim Abstumpfen mit kohlensauren Alkalien gelang, zum Unterschied von den drei oben genannten Säuren gut krystallisirende Salze der Alkalien zu erhalten. Da mir jedoch

---

[1] Annal. d. Ch. und Ph. Bd. 118, 259.

[2] Annal. d. Ch. und Ph., Bd. 162, S. 297.

[1] Sitzber. d. Akad. d. Wissensch., LXXVIII. Bd., II. Abth., 1878.

bei Anstellung des ersten Versuches die Concentration der angewendeten Salpetersäure nicht genau bekannt war, wollte es mir ein zweites und drittes Mal bei beliebig gewählter Concentration der Salpetersäure nicht gelingen, den Versuch mit dem gleichen Erfolge durchzuführen und es bedurfte erst einer Reihe von systematisch angestellten Experimenten mit Salpetersäuren von verschiedenen Concentrationsgraden, um wieder zu dem früher erwähnten Resultate gelangen zu können.

Eine Einwirkung auf die Gluconsäure in der angedeuteten Richtung erfolgt nämlich nur bei Anwendung einer Salpetersäure von der Dichte = 1·3.

Das am besten krystallisirende Salz ist das Ammonsalz und man erhält dasselbe auf folgendem Wege: Möglichst trockene freie Gluconsäure wird mit dem 2—3fachen Gewicht Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration so lange bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Stumpft man diese mit wässerigem Ammoniak ab und dampft soweit ein, dass sich in der Flüssigkeit beim Wegnehmen vom Wasserbade deutliche Schichtung zu zeigen beginnt, so erhält man in der Regel schon nach wenigen Stunden aus der soweit concentrirten Lösung sehr schön ausgebildete, wasserhelle Krystalle des monoklinen Systems, welche sich ziemlich rasch vermehren und von dem später mit zur Ausscheidung gelangenden salpetersauren Ammon sehr leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit verdünntem, circa 60% Alkohol, in dem das organisch saure Ammonsalz nur wenig löslich ist, getrennt werden können.

Ob das Salz vollkommen rein ist, lässt sich sehr gut daran erkennen, dass eine Probe desselben beim Trocknen auf 100° C. im luftverdünnten Raume vollkommen intact bleibt; die geringsten Mengen von beigemengtem salpetersauren Ammon verursachen in dem Falle ein Zusammenbacken und Bräunen der Substanz.

Dem vollständig gereinigten Product kommt die Formel $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zu, und ich will es mit dem Namen

paracluconsaures Ammon belegen.

I. 0·4162 gr. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5135 gr. Kohlensäure und 0·2682 gr. Wasser.

II. 0·3218 gr. wie früher getrockneter Substanz lieferten 17·9 CC. Stickstoff bei einer Temperatur von 18° C. und 745 Mm. Barometerstand,

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}(NH_4)C$
C.....	33·65	—	33·80
H	7·16	—	7·04
N	—	6·31	6·48

Beim Erhitzen bis auf 120° C. bleibt das paragluconsaure Ammon vollkommen unverändert, darüber hinaus beginnt es sich unter Bräunung allmälig zu zersetzen und gibt Ammoniak ab. Hält man das Temperaturintervall 120—130° C. ein, bis die ganze in einem Retörtchen zu erhitzende Substanz sich durchwegs gebräunt hat, so entweicht nur wenig Ammoniak, und es resultirt ein Rückstand, der sich ausserordentlich leicht im Wasser löst. Nach dem Eindunsten erstarrt die wässrige Lösung beim Stehen zu einer strahlig anschiessenden Krystallmasse, der nach wiederholtem Reinigen mit Thierkohle gleichfalls noch die Zusammensetzung $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zukommt, wie dies die folgenden analytischen Daten beweisen.

I. 0·3426 gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·4218 gr. Kohlendioxyd und 0·2232 gr. Wasser.

II. Aus 0·3405 gr. Substanz resultirten 18·5 CC. Stickstoff A = 16° C., b = 740·5 Mm.

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}(NH_4)O_7$
C.....	33·58%	—	33·80%
H	7·24 „	—	7·04 „
N		6·17%	6·48 „

Zu dem im Wasser ganz gleich leicht löslichen und in demselben Habitus krystallisirenden Ammonsalz gelangt man auch, wenn man die aus dem paragluconsauren Ammon durch Ueberführen in das Bleisalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure mit Ammoniak absättigt. Ob und inwieweit man es hier mit einer anderen Isomere der Glucon-

säure zu thun hat, muss vorläufig unentschieden bleiben, da das aus diesem Ammonsalz durch genaues Hinzufügen der stöchiometrischen Kalimenge erhaltene Kalisalz seinem Aussehen nach, sowie in Bezug auf seine leichte Löslichkeit im Wasser dem, wie weiterfolgend beschrieben, dargestellten paragluconsauren Kali fast vollkommen gleicht.

Die freie Paragluconsäure, wie sie durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten wird, stellt einen fast farblosen stark sauer schmeckenden Syrup da, welcher auch nach monatelangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt. Wie die Gluconsäure ist sie in starkem Weingeist unlöslich und wird ihre wässerige Lösung von Metallsalzen nicht gefällt.

Das paragluconsaure Kali wird gleichfalls krystallisirt erhalten, wenn man die, wie früher angegeben, mit Salpetersäure von der $d = 1 \cdot 3$ behandelte freie Gluconsäure mit kohlensaurem Kali abstumpft und fractionirt krystallisiren lässt. Zuerst schiesst Kalisalpeter an; die Mutterlauge wird an der Pumpe von den erhaltenen Krystallen so oft getrennt, als sich beim weiteren Eingengen noch eine Spur von salpetersaurem Kali ausscheidet, worauf sie, schon dem völligen Eintrocknen nahe, zu wawellitartig aussehenden Krystallbüscheln erstarrt.

Die Analyse des einmal umkrystallisirten Productes ergab nach dem Trocknen bei 100° C. im Vacuum folgende Zahlen:

I. 0·2973 gr. Substanz lieferten 0·1121 gr. schwefelsaures Kali.

II. Von 0·3047 gr. Substanz resultirten 0·3404 gr. Kohlensäure und 0·1322 gr. Wasser.

	Gefunden		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}KO_7$
C.....	—	30·47	30·75
H	—	4·82	4·69
K	16·91	—	16·70

Die paragluconsauren Salze der alkalischen Erden konnten nicht krystallisirt erhalten werden und bildet dieser Umstand mit ein wesentliches Moment zur Unterscheidung der Gluconsäure von der Paragluconsäure.

Zu ihrer Darstellung wurde die Lösung der Gluconsäure in Salpetersäure von der $d = 1 \cdot 3$ mit kohlensauren Erden abgesättigt.

Beim Baritsalze speciell wurde in ganz ähnlicher Weise, wie beim Kalisalz, durch fractionirte Krystallisation der sich zuerst ausscheidende salpetersaure Barit getrennt, während beim Kalksalz die Trennung vom salpetersauren Kalk durch absoluten Alkohol bewirkt wurde.

Das Baritsalz stellt, in der Weise gewonnen, nach dem völligen Eintrocknen eine schwach gelblich gefärbte, glasartige, spröde amorphe Masse dar, die im Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Form weisser Flocken niederfällt.

0·3384 gr. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1509 gr. schwefelsauren Barit.

	$C_6H_{11}BaO_7$ [1]	Gefunden.
Ba.....	26%	26·23%

Das Kalksalz wird bei seiner Darstellung als weisser flockiger Niederschlag erhalten, der, nach dem Trocknen zerrieben, ein weisses amorphes Pulver gibt.

0·3145 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, lieferten 0·1016 gr. schwefelsauren Kalk.

	$C_6H_{11}CaO_7$ [2]	Gefunden.
Ca.....	9·35%	9·51%

Die wässerigen Lösungen der paragluconsauren Salze werden durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt; beim Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd jedoch entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung $C_6H_8Pb_2O_7$ besitzt.

0·3546 gr. Substanz gaben 0·2603 gr. Bleioxyd; das entspricht 68·15% Blei, während die obige Formel 68·31% Blei verlangt.

Mit dem Abschlusse dieser Mittheilungen beschäftigt, gelange ich zur Kenntniss der jüngst in den Berichten der deutschen

---

[1] Ba = 86 5.

[2] Ca = 20.

chemischen Gesellschaft[1] im Auszuge veröffentlichten Arbeit von O. Grieshammer „Über die Einwirkung von Brom auf Rohrzucker".

Er erhält, etwas abweichend von Hlasiwetz und Habermann, die bei der Einwirkung von Chlor etc. auf Rohrzucker zu denselben Resultaten wie beim Traubenzucker kamen, also Gluconsäure fanden, eine mit der Gluconsäure isomere Säure, die sowohl krystallisirende Salze der alkalischen Erden, als der Alkalien lieferte.

Hält man die früher schon bekannt gewordenen Resultate über die Säuren von der Formel $C_6H_{12}O_7$ aus der Gruppe der Kohlenhydrate mit den in der vorstehenden Abhandlung von mir, sowie die von Grieshammer gefundenen zusammen, so sind uns jetzt 5 isomere Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ bekannt, die sich in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze in folgendes Schema bringen lassen.

Name der Säure	freie Säure	Salze der Alkalien	Salze der alkal. Erden
Mannitsäure	amorph	amorph	amorph
Gluconsäure	„	„	krystallisirt
Dextronsäure	„	„	„
Paragluconsäure	„	krystallisirt	amorph
Gluconsäure von Grieshammer	„	„	krystallisirt

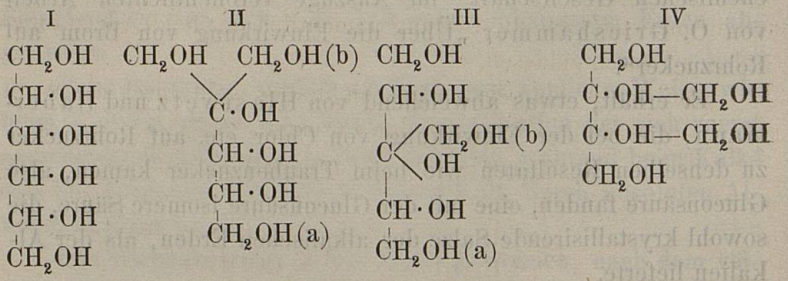
Vergleicht man nun inwieweit sich diese Ergebnisse experimenteller Forschung mit den Anschauungen der herrschenden Theorie in Einklang bringen lassen, so findet man, dass mit der Zahl 5 noch keineswegs alle möglichen isomeren Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ erschöpft sind.

Es lassen sich nämlich zunächst, wenn man die beschränkende Annahme macht, dass ein Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe festzuhalten vermag — wie schon Fittig[2] nachgewiesen hat — nur vier sechssäurige Alkohole aufstellen.

---

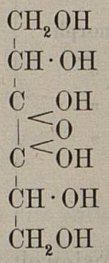
[1] Jhrg. 12, 2100.

[2] Festschrift 1871.



Das Schema I und IV lässt der vollkommenen symmetrischen Anordnung zufolge nur je eine Säure zu, von II und III hingegen sind je zwei Säuren möglich, je nachdem man sich die C=O·OH-Gruppe in der Stellung *a* oder *b* denkt.

Im Ganzen wäre somit die Möglichkeit von 6 Isomeren gegeben; es kommt jedoch noch eine siebente hinzu, wenn man mit Fittig für die Mannitsäure speciell, um die Thatsache, dass sie sich wie eine 2basische Säure verhält, zu erklären, eine innere Oxydation annimmt und diese durch folgende Formel veranschaulicht.

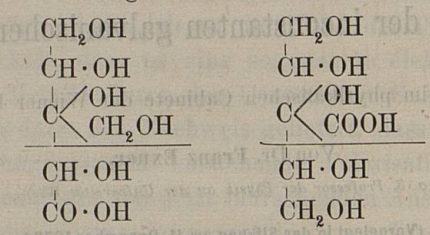


Wenn man wie üblich für die Gluconsäure die normale Structurformel gelten lässt, so bleibt für die hier in Betracht zu ziehende Paragluconsäure nur die Wahl zwischen einer sich aus den Schemen II und III ergebenden Formeln; denn der Art ihrer beschriebenen Bildungsweise nach muss die letztgenannte Säure als ein Zwischenglied der Gluconsäure zu denen mit Salpetersäure sich ergebenden Oxydationsproducten angesehen werden, und da als solche von mir[1] Zuckersäure, eventuell Weinsäure und Oxal-

[1] Sitzungsberichte der k. Wiener Akad. der Wissensch., LXXVIII. Bd., II. Abth., 1878.

säure nachgewiesen wurden, so muss die zu wählende Formel noch ungezwungen die Bildung namentlich der beiden letztangeführten Säuren zulassen.

Am relativ einfachsten geschieht dies wohl durch die Wahl einer der sich aus III ergebenden Formeln:



Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. Habermann.

Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

Von Dr. **Franz Exner,**

a. ö. Professor der Physik an der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. December 1879.)

Wenn wir galvanische Elemente mit zwei Flüssigkeiten (Daniell, Grove, Bunsen) als constante, solche mit nur einer Flüssigkeit (Smee, Volta) als inconstante Elemente bezeichnen, so beziehen sich die Ausdrücke constant oder inconstant natürlich nur auf die elektromotorische Kraft, nicht aber auf den Widerstand; bleibt ein Daniell'sches Element längere Zeit geschlossen, so ändert sich dadurch sein anfänglicher Werth nicht wesentlich, schliesst man dagegen ein Smee'sches Element auch nur auf sehr kurze Zeit, so sinkt seine ursprüngliche elektromotorische Kraft dadurch schon bedeutend. Dieser Unterschied zwischen einem Daniell und einem Smee wird gegenwärtig allgemein dem Umstande zugeschrieben, dass nur in letzterem sich eine galvanische Polarisation einstellt, die sich von der ursprünglichen Kraft des Elementes subtrahirt. Während im Daniell der bei der Oxydation des Zinkes frei werdende Wasserstoff an der negativen Elektrode zur Reduction von Kupfer verbraucht wird, also gar nicht in Gasform an derselben erscheint, scheidet sich im Smee (Zn, H_2SO_4 aq, Pt) derselbe frei ab und bedeckt das Platin mit einer Wasserstoffschichte. Da nun, wie man bisher allgemein angenommen hat, ein Metall, z. B. Platin, durch Berührung mit Wasserstoff elektromotorisch erregt wird, so ist hierin der Grund zu einer Polarisation gegeben, deren elektromotorische Kraft sich natürlich von der anfänglichen des Elementes subtrahirt und so das rasche Absinken der letzteren nach Schluss des Elementes bedingt.

Diese Erklärungsweise des Phänomens scheint mir aus mehrfachen Gründen unhaltbar; zunächst desshalb, weil, wie im Nachfolgenden gezeigt werden soll, eine solche Polarisation in galvanischen Elementen überhaupt nicht existirt.

In einer früheren Untersuchung über die Natur der galvanischen Polarisation [1] habe ich an der Hand der Thatsachen die Ansicht entwickelt, dass es eine sogenannte elektromotorische Erregung der Metalle durch den Contact mit Gasen nicht gibt; ich habe ferner darin den Nachweis geliefert, dass die in irgend einem Zersetzungsapparate entstehende Polarisation ihren Ursprung, ganz entgegen der jetzt herrschenden Ansicht, lediglich in der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Jonen hat, also in der Rückbildung des zersetzten Elektrolyten, und dass dabei die Elektroden, insoferne sie nicht selbst chemisch verändert werden, nur die Rolle von Zu- und Ableitern der Elektricität spielen. Dabei ist die elektromotorische Kraft der Polarisation durch die dem rückläufigen chemischen Processe entsprechende Wärmetönung gemessen, ganz so wie die elektromotorische Kraft irgend eines Elementes durch die Wärmetönung der in demselben auftretenden chemischen Vorgänge.

Es ist einleuchtend, dass nach dieser Theorie unter zweierlei Umständen die Zerlegung eines Elektrolyten ohne gleichzeitig auftretende Polarisation stattfinden kann: erstens, wenn aus irgend welchen Gründen eine Rückbildung desselben aus den Jonen unmöglich ist und zweitens, wenn diese Rückbildung mit der Wärmetönung gleich Null vor sich geht. Der erste Fall tritt z. B. ein bei der Elektrolyse von Wasser zwischen Elektroden aus Zink; da ist eine Rückbildung des Wassers unmöglich, da der ausgeschiedene Wasserstoff nicht im Stande ist, den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Zink zu treiben; die Polarisation ist daher gleich Null. Der zweite Fall wird beobachtet, sobald man irgend eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem zugehörigen Metalle zersetzt, z. B. Kupfervitriol zwischen Kupfer- oder Zinkvitriollösung zwischen Zink-Elektroden etc. Hier ist die Wärmetönung bei Rückbildung des Elektrolyten gleich Null und

---

[1] Diese Ber., Bd. LXXVIII und Wied. Ann. Bd. VI.

somit auch die Polarisation. Es kann demnach eine Polarisation nur dann eintreten, wenn die Rückbildung des Elektrolyten unter Wärmegewinn vor sich geht, wie etwa bei der Zersetzung des Wassers zwischen Kupferelektroden, wo der ausgeschiedene Wasserstoff das Kupfer unter Rückbildung von Wasser und unter Wärmegewinn reducirt.

Wir wollen nun zunächst, von dieser Anschauung ausgehend, und dann vom Standpunkte der Contacttheorie die Vorgänge in einem sogenannten polarisirbaren Elemente, z. B. in einem Smee, betrachten.

Die elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes lässt sich mit der eines Daniell'schen, die wir als Einheit wählen wollen, leicht folgendermassen vergleichen, wenn wir für die sich abspielenden chemischen Processe in bekannter Weise die Wärmewerthe nach J. Thomsen setzen.

Für 1 Äquivalent verbrannten Zinkes werden im Daniell verfügbar 24300 Calorien. Bei gleichem Zinkverbrauch kann das Smee offenbar nur viel weniger Wärme, respective elektromotoriche Kraft liefern; denn da in demselben für 1 Äquivalent verbrannten Zinkes auch 1 Äquivalent Wasserstoff frei wird, so muss auch die äquivalente Menge Wassers zersetzt werden. Wir erhalten dementsprechend für die Verbrennung eines Äquivalentes Zink und für die Überführung derselben in gelöstes schwefelsaures Zinkoxyd 52370 Calorien verfügbar. Davon werden aber auf die gleichzeitige Zersetzung des Wassers verwendet 34570 Cal. Somit verbleiben im Ganzen 17800 Cal.

Wenn wir also die elektromotorische Kraft des Daniell-'schen Elementes zur Einheit wählen, so erhalten wir: $D = 1$; $S = 0{\cdot}732$.

Diese elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes wollen wir zum Unterschiede von der thatsächlich beobachteten kurzweg die theoretische nennen.

Untersuchen wir nun, ob nach der im Vorangehenden zu Grunde gelegten Theorie eine Änderung dieser theoretischen elektromotorischen Kraft durch den Eintritt einer Polarisation möglich ist. Diese Frage verneint sich sofort; denn da eine Polarisation nur als Folge einer Rückbildung des zersetzten Elektrolyten im Elemente auftreten könnte, der Wasserstoff aber

nicht im Stande ist, das Zink aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu treiben — die Verbrennungswärme des Zinkes ist bedeutend grösser als die des Wasserstoffes — so entfällt damit jeder Grund zur Entstehung einer Polarisation. Die an einem Smee-'schen Elemente beobachtete elektromotorische Kraft, die wir der Kürze halber die effective nennen wollen, müsste also mit der theoretischen übereinstimmen und, wie diese, vollkommen constant sein.

Aus der ganzen Betrachtungsweise geht auch weiter hervor, dass diese elektromotorische Kraft ungeändert dieselbe bleiben muss, gleichgiltig, welches Metall den negativen Pol des Elementes bildet, so lange nur die chemischen Vorgänge dieselben bleiben. Ersetzen wir z. B. das Platin durch Kupfer (Volta's Element) oder durch Kohle, so muss diese Abänderung ohne Einfluss auf die Kraft des Elementes sein.

Betrachten wir nun die Sache vom Standpunkte der Contacttheorie. Auch diese muss als Maass der elektromotorischen Kraft die Wärmetönung der chemischen Processe ansehen, um nicht mit dem Principe von der Erhaltung der Kraft in Widerspruch zu kommen. Auch nach der Contacttheorie berechnet sich also die theoretische elektromotorische Kraft des Smee zu 0·732 D. Da aber die Bedeckung des Platins mit Wasserstoff zur Entstehung einer Polarisation Veranlassung gibt, so müsste die effective elektromotorische Kraft um diesen Betrag kleiner erscheinen, als die theoretische; mit anderen Worten, es müsste die Kraft eines frisch zusammengestellten Smee'schen Elementes mit dem Werthe 0·732 D. beginnen und nach Schliessung desselben rasch auf einen vorläufig nicht näher bestimmten tieferen Werth absinken.

Vergleichen wir nun die Erfahrung mit diesen Folgerungen aus der chemischen, respective aus der Contacttheorie.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes während des Gebrauches schnell abnimmt, und zwar um den weitaus grössten Theil des Betrages gleich zu Anfang, während es später einen ziemlich constanten Werth einhält. Diese Beobachtung macht man wenigstens an Smee'schen Elementen von der allgemein üblichen Form,

bei denen sich das Zink und das Platin in demselben Gefässe mit angesäuertem Wasser befinden.

Es scheint auf den ersten Blick, als würde dieses Factum sehr zu Gunsten der Contacttheorie und direct gegen die chemische Theorie sprechen; allein diese Täuschung verschwindet sofort, wenn man die Vorgänge im Smee'schen Element auch nur oberflächlich in quantitativer Hinsicht untersucht. Was fordert denn die Contacttheorie? Sie fordert, dass die elektromotorische Kraft mit dem Werthe 0·73 D. beginne und auf einen niedrigeren absinke. Und was ergibt das Experiment? Es ergibt, dass das Smee'sche Element anfangs eine Kraft hat, grösser als ein Daniell, und dass diese bald nach Schliessung auf den Werth 0·73 D. herabsinkt, auf diesem Werth aber vollkommen constant bleibt, wie ein Daniell auf dem seinigen. Mit anderen Worten, es ist die schliessliche effective (beobachtete) elektromotorische Kraft gleich der von der chemischen Theorie geforderten theoretischen und gleich der von der Contacttheorie verlangten anfänglichen, noch durch keine Polarisation verminderten Kraft. Fragen wir gleich weiter, wie gross denn die Verminderung ist, die der anfängliche Werth 0·73 D. durch die Polarisation erleiden soll, so gibt uns die Contacttheorie darauf keine Antwort. Es hat zwar Beetz [1] die Polarisation des Platins durch Wasserstoff zu 0·81 D. bestimmt, allein diese Grösse — die, nebenbei bemerkt, gar keinen Sinn hat, wie ich in meiner eingangs erwähnten Arbeit über die galvanische Polarisation zeigte — bezieht sich auf das sogenannte Maximum der Polarisation. In der That, wäre die Gegenkraft im Smee'schen Elemente gleich 0·81 D., so müsste die effective Kraft derselben negativ sein, was eine Unmöglichkeit wäre. Die Contacttheoretiker haben desshalb angenommen, dass die Grösse der Polarisation von der Intensität des primären Stromes abhänge — was, wenn einmal Zersetzung eintritt, gleichfalls nicht wahr ist — und, vorausgesetzt dass dieselbe im Smee'schen Elemente immer unter der Kraft des primären Stromes (0·73 D.) bleibe, eine Voraussetzung, die absolut unbegründet ist. Dass diese Erklärung durch eine von der Stromstärke abhängige Polarisation eine unrichtige ist, geht schon aus

[1] Wied. Ann. V.

Folgendem hervor: construirt man sich zwei Smee'sche Elemente, von denen das eine einen viele hundertmal grösseren Widerstand hat als das andere, so müsste nach der Contacttheorie in dem Elemente mit grossem Widerstand die Polarisation viel geringer, die effective elektromotorische Kraft somit viel grösser sein, als in dem anderen. Der Versuch spricht dagegen, es zeigen beide Elemente absolut dieselbe Kraft, und ausserdem ist diese nicht kleiner, sondern gleich der theoretischen von 0·73 D.

Nach alledem ist die bisher übliche Betrachtungsweise der Vorgänge in einem inconstanten Elemente nicht danach angethan, zur Aufklärung derselben auch nur das Geringste beizutragen. Versuchen wir dagegen, vom Standpunkte der chemischen Theorie der Sache näher zu kommen.

Die chemische Theorie betrachtet als Quelle des elektrischen Stromes einzig und allein die chemischen Vorgänge im Element und setzt die erzeugte elektromotorische Kraft der Wärmetönung dieser Vorgänge proportional. Danach ist klar, dass die Kraft eines Elementes so lange constant bleibt, als in der Natur der chemischen Processe sich nichts ändert, dass aber auch eine jede derartige Änderung von einer entsprechenden Schwankung der elektromotorischen Kraft begleitet werden muss. Im Smee'schen Elemente spielen sich kurz die folgenden Processe ab, während der Auflösung von einem Äquivalent Zink. Es wird die entsprechende Menge Wasser zersetzt — ob direct oder nach Abspaltung von SO_3 ist gleichgiltig, da in letzterem Falle die zur Abspaltung nöthige Wärmemenge sofort wieder ersetzt wird, wenn sich SO_3 mit dem überschüssigen Wasser verbindet. Ein solcher Überschuss von Wasser, in dem das Schwefelsäurehydrat gelöst ist, muss allerdings stets vorhanden sein, wenn die Betrachtungen gelten sollen; es ist auch bekannt, dass, wenn man zu den höchsten Concentrationen übergeht, sich dann die elektromotorische Kraft in der entsprechenden Weise ändert.

Von den Zersetzungsproducten des Wassers wird der Wasserstoff am negativen Pol frei, der Sauerstoff oxydirt das Zink, das weiter in gelöstes schwefelsaures Zinkoxyd überführt wird. Die letzteren Processe liefern, die Wasserzersetzung verbraucht Wärme; die restirende Differenz von 17800 Calorien gibt

schliesslich ein Maass der erzeugten elektromotorischen Kraft (0·732 D.).

Dieser Werth muss constant bleiben, so lange sich im Wärmewerth der chemischen Processe nichts ändert, d. h. so lange wir es mit einem idealen Smee'schen Elemente zu thun haben. Die Elemente in der Gestalt, wie wir sie gewöhnlich verwenden, genügen aber dieser Bedingung aus zwei Gründen nicht, von denen sich der eine wie der andere leicht beheben lässt, so lange es sich nur um eine wissenschaftliche Untersuchung und nicht um eine praktische Verwerthung der Elemente handelt. Die beiden in Rede stehenden Ursachen haben entgegengesetzte Tendenz, die eine sucht die Kraft des Elementes zu erhöhen, die andere sie zu vermindern; die erste ist die Anwesenheit von freiem Sauerstoff im Wasser, die andere ist die Bildung von Zinksulfatlösung im Elemente.

Wir wollen nun die Wirkung dieser beiden Ursachen genauer erwägen. Dass jedes Wasser, das frei an der Luft steht, eine gewisse Menge Sauerstoff gelöst enthält, darüber kann wohl kein Zweifel herrschen. Jeder, der sich mit galvanischer Polarisation oder mit der Erscheinung der elektrolytischen Convection beschäftigt hat, wird wissen, wie ausserordentlich schwer, ja nahezu unmöglich es ist, Wasser vollkommen luftfrei zu erhalten. Auskochen desselben oder Auspumpen mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe genügt bei Weitem nicht; nur lange dauerndes Stehenlassen im Vacuo einer Quecksilberluftpumpe vermag die absorbirten Gase nahezu vollständig zu entfernen. Enthält aber das Wasser des Smee'schen Elementes freien Sauerstoff, dann wird der Wärmewerth der chemischen Processe ein wesentlich anderer. Der Wasserstoff, der sonst am Platin frei werden würde, findet jetzt in dessen Umgebung Sauerstoff vor und verbindet sich mit demselben zu Wasser, wobei wieder eine gewisse Wärmemenge verfügbar wird. Gesetzt den Fall, es wäre am Platin und in der Umgebung desselben eine genügende Sauerstoffmenge vorhanden, um den ganzen Wasserstoff zu oxydiren, welche Wirkung wurde dies auf die Kraft des Elementes haben? Durch die Bildung des $ZnSO_4$ und Lösung desselben werden gewonnen 52370 Cal. per Äquivalent, für das gleichzeitig zersetzte Wasser kämen davon in Abzug 34570 Cal.; da aber eine thatsächliche Wasser

zersetzung nicht eintritt, weil der frei werdende Wasserstoff vom gelösten Sauerstoff sofort wieder oxydirt wird, so entfällt die betreffende Wärmeverminderung vollständig, und es bleiben zur Erzeugung von elektromotorischer Kraft die vollen 52370 Cal. verfügbar; d. h. das Smee'sche Element hätte in diesem äussersten Falle eine Kraft = 2·15 D.

Dieser Fall, dass der ganze Wasserstoff vor seinem Freiwerden wieder oxydirt wird, dürfte wohl sehr selten vorkommen und jedenfalls nur äusserst kurze Zeit dauern; aber ein gewisser Theil desselben wird insolange stets wieder zu Wasser werden, als noch ein Sauerstoffvorrath vorhanden ist und eine diesem Theile entsprechende Erhöhung der elektromotorischen Kraft über die theoretische wird das Element anzeigen. Bedenkt man nun, dass der absorbirte Sauerstoff im Vergleich mit dem entwickelten Wasserstoff stets eine ziemlich beschränkte Menge repräsentirt, so wird man begreifen, warum die Kraft des Smee-'schen Elementes, wenn dasselbe frisch in Gebrauch gesetzt wird, stets mit einem Werthe anhebt, der zwischen 0·73 und 2·15 D. liegt und warum dieser Werth in kurzer Zeit auf den theoretischen von 0·73 D. herabsinkt. Dieses Absinken erfolgt eben in dem Maasse, als der Vorrath an Sauerstoff sich erschöpft. Ich unterlasse es vorläufig, auf all' die bekannten Umstände einzugehen, die die Kraft eines solchen Elementes temporär erhöhen, wie: Schütteln, Einblasen von Luft, Herausheben des Platins aus der Flüssigkeit etc.; die Erklärung ergibt sich in jedem einzelnen Falle von selbst. Nur auf ein Factum möchte ich noch aufmerksam machen, das man oft zu beobachten Gelegenheit hat: Schliesst man ein Smee'sches Element, das lufthaltiges Wasser enthält, so bemerkt man ein Auftreten des Wasserstoffes oft erst eine halbe Minute nach Herstellung des Schlusses, was deutlich zeigt, dass die ersten Partien desselben oxydirt wurden. Dessgleichen ist es eine bekannte Erscheinung, dass in einem Wasservoltameter der Wasserstoff oft erst beträchtlich später erschien, als der Sauerstoff.

Dieser Einfluss des gelösten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft eines Elementes ist auch schon öfters beobachtet worden, so haben z.B. De Fonvielle und Dehérain[1] gefunden

[1] Compt. rend. XLVII.

dass Batterien die mit sauerstoffhaltigem Wasser gefüllt sind, beträchtlich stärker wirken, als solche mit luftfreiem. Auch Maryé-Davy [1] hat gerade in Bezug auf das Smee'sche Element einen bedeutenden Einfluss des gelösten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft constatirt.

Wenn es sich nun darum handelt, die wirkliche Kraft eines Smee'schen Elementes zu bestimmen, d. h. eines Elementes, dessen Processe dem Schema $Zn|H_2SO_4$ aq.|Pt entsprechen, so ist es vor Allem nöthig, sich dem Einflusse des gelösten Sauerstoffes zu entziehen. Da Auskochen, Auspumpen und dergleichen immer nur sehr mangelhaft nützt, so bleibt nichts übrig, als den Sauerstoffvorrath durch die Wasserstoffentwicklung des Elementes selbst sich erschöpfen zu lassen, was, wenn der Widerstand desselben nicht sehr gross ist, stets in kurzer Zeit, meist in 1 bis 2 Minuten, erreicht ist. Man findet dann, wie die nachfolgenden Beobachtungen zeigen werden, die elektromotorische Kraft vollkommen constant und genau gleich dem theoretischen Werthe von 0·73 D.

Nun wäre noch der zweite Umstand zu erwähnen, der die Kraft des Smee'schen Elementes beeinflusst, nämlich die Bildung von Zinkvitriollösung. Die Wirkung dieses Umstandes ist zu bekannt, als dass ich weiter darauf eingehen sollte, ich will nur kurz erwähnen, dass in dem Maasse, als die Zinkvitriollösung neben dem Wasser zersetzt wird, die elektromotorische Kraft des Elementes abnehmen muss, da zu dieser Zersetzung bedeutend mehr Wärme verbraucht wird, als zu der des Wassers. Es lässt sich auch ohne Weiters einsehen, dass, sobald der ganze Strom nur mehr durch Zinkvitriollösung gehen kann, dann die Kraft des Elementes auf Null herabsinken muss, indem die ganze durch Verbrennung des Zinkes auf der einen Seite gewonnene Arbeit zur Ausscheidung einer äquivalenten Menge Zinkes auf der anderen Seite verbraucht wird. Man hat dann eben kein Smee'sches Element mehr, sondern Zink und Zink in einer Lösung von Zinkvitriol.

Dieser Einfluss des gelösten Zinkvitriols lässt sich im Experimente aber sehr leicht beheben, man hat zu dem Zwecke nichts

[1] Compt. rend. LIII.

weiter zu thun als das Zink und das Platin in getrennte Gefässe zu geben und diese durch einen Säurebügel mit einander zu verbinden. Zieht man die Glasröhre, die den Bügel bildet, etwa noch auf einer Seite in eine feine Spitze aus, so kann das Element durch Stunden geschlossen bleiben, ohne dass eine irgend merkliche Menge von Zinkvitriol in das Gefäss mit Platin gelangt. Bei einem so zusammengestellten Elemente dauert es in Folge des grösseren Widerstandes natürlich etwas länger, bis der Vorrath von absorbirtem Sauerstoff erschöpft ist.

Ich will nun an die Mittheilung der Beobachtungen gehen; da die Versuche nichts weiter bezweckten, als eine Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes, eine Bestimmung die sich jederzeit leicht und ohne Vorbereitungen wiederholen lässt, so glaube ich mich auch in Bezug auf die Mittheilung von Versuchen auf Weniges beschränken zu können. Das Dilemma, welches durch die nun folgenden Versuchsresultate gelöst werden soll, will ich noch einmal kurz so formuliren: Die Contacttheorie verlangt, dass die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes mit dem Werthe 0·732 D. beginne, dann aber auf einen niedrigeren Werth absinke, der abhängt von der Grösse der entstandenen Polarisation, d. h. auch von der Grösse des Widerstandes; ferner, dass dieselbe sich ändert, je nach der Natur des negativen Metalles. Die chemische Theorie dagegen fordert, dass das Smee'sche Element anfangs eine Kraft habe zwischen 0·732 und 2·15 D., dass dieser Werth absinke bis auf 0·732 D. und von da ab vollkommen constant sei; und zwar gleichgiltig, welches Metall den negativen Pol bildet, so lange dasselbe nicht zu chemischen Veränderungen Anlass bietet. Ferner muss der Werth 0·732 D. auch unabhängig sein vom Widerstande des Elementes.[1]

Die nun folgenden Bestimmungen geschahen sämmtlich auf elektrometrischem Wege aus Gründen, auf die ich noch zurückkommen werde. Die Versuchsanordnung war kurz die folgende: Von den beiden Polen des isolirt aufgestellten Elementes gingen Leitungsdrähte zu den Klemmen eines gewöhnlichen, gleichfalls

---

1 Die Widerstände der äusseren Schliessungen waren bei allen Versuchen gleich Null zu setzen.

isolirten Contactschlüssels, der den Strom zu schliessen und zu unterbrechen gestattete. Von dem einen Pol ging ausserdem eine Leitung zur Erde und von dem andern eine solche zum Biscuit eines Branly'schen Quadrant-Elektrometers, dessen Quadrantenpaare durch eine Zamboni'sche Säule auf constanter Potentialdifferenz gehalten wurden. Die natürlich mit Fernrohr und Scala abgelesenen Ausschläge waren den elektromotorischen Kräften proportional; letztere wurden auf den Ausschlag eines Normal-Daniell als Einheit bezogen. Bei den folgenden Beobachtungen befanden sich das Zink und das Platin des Smee'schen Elementes in getrennten Gefässen.

Es wurde zunächst der Effect des Normal-Daniell ($Zn \mid H_2SO_4$ aq. $\mid H_2O \mid CuSO_4$ aq. $\mid Cu$) bestimmt. Unter N ist die Ruhelage des Elektrometers, unter A der Ausschlag nach Verbindung mit dem Elemente notirt. Diese Messung geschieht einfach dadurch, dass in der oben gegebenen Anordnung — an Stelle des Smee natürlich das Daniell gesetzt — durch Öffnen des Schlüssels der Strom des vorher in sich geschlossenen Elementes für die Dauer der Messung unterbrochen wird; die elektromotorischen Kräfte werden somit im ungeschlossenen Elemente bestimmt.

Normal-Daniell:

$$\begin{aligned} N &= 685 \\ A &= 711 \\ \hline D &= 26 \end{aligned}$$

Der elektromotorischen Kraft von 1 D. entspricht somit eine Ablenkung von 26 Scalentheilen.

Smee's Element. Frisch gefüllt und noch nicht geschlossen:

$$\begin{aligned} N &= 695 \\ A &= 725 \\ \hline S &= 30 = 1 \cdot 15 \text{ D.} \end{aligned}$$

Das Element hatte somit, bevor noch Wasserstoffentwicklung eintrat, eine Kraft von $\frac{30}{26} = 1 \cdot 15$ D. Nun wurde dasselbe ohne

äusseren Widerstand in sich selbst geschlossen und von Zeit zu Zeit eine Bestimmung gemacht; die Unterbrechung während der Messung dauerte nie länger als $^1/_4$ Minute. Unmittelbar nach der ersten Beobachtung ergab sich nach kurzer Schliessung des Elementes:

$$N = 698$$
$$A = 720$$
$$S = 22 = 0{\cdot}81\ D.$$

Von der nächsten Beobachtung ab war schon der Werth constant wie aus Folgendem hervorgeht:

$$N = 699 \qquad N = 698$$
$$A = 718 \qquad A = 717$$
$$S = 19 = 0{\cdot}731\ D. \qquad S = 19 = 0{\cdot}731\ D.$$

$$N = 700{\cdot}5 \qquad N = 700$$
$$A = 719{\cdot}5 \qquad A = 718{\cdot}5$$
$$S = 19 = 0{\cdot}731\ D. \qquad S = 18{\cdot}5 = 0{\cdot}712\ D.$$

$$N = 703{\cdot}5 \qquad N = 701$$
$$A = 722{\cdot}5 \qquad A = 720$$
$$S = 19 = 0{\cdot}731\ D. \qquad S = 19 = 0{\cdot}731\ D.$$

$$N = 703{\cdot}5 \qquad N = 704$$
$$A = 723 \qquad A = 723$$
$$S = 19{\cdot}5 = 0{\cdot}748\ D. \qquad S = 19 = 0{\cdot}731\ D.$$

$$N = 703{\cdot}5 \qquad N = 737$$
$$A = 722{\cdot}5 \qquad A = 756$$
$$S = 19 = 0{\cdot}731\ D. \qquad S = 19 = 0{\cdot}731\ D.$$

$$N = 742$$
$$A = 761$$
$$S = 19 = 0{\cdot}731\ D.$$

Zur Controlle wurde schliesslich noch ein Mal der Ausschlag des Daniell bestimmt:

$$\begin{aligned} N &= 735 \\ A &= 761 \\ \hline D &= 26 \end{aligned}$$

und mit dem anfänglichen Werthe vollkommen übereinstimmend gefunden. Das Smee'sche Element war während dieser Versuchsreihe über eine Stunde geschlossen gewesen, ohne dass, wie man sieht, seine Kraft im Geringsten vom theoretischen Werthe (0·732 D.) abgewichen wäre. Dagegen ist der Einfluss des gelösten Sauerstoffes bei den ersten beiden Beobachtungen ganz in der Weise bemerkbar, wie es die chemische Theorie fordert; allein die Existenz einer galvanischen Polarisation wird durch nichts fühlbar.

Eine weitere Versuchsreihe, die mit demselben Elemente angestellt wurde, ergab vollkommen identische Resultate; es wurde dasselbe erst durch 5 Minuten geschlossen und dann während der darauffolgenden $1^1/_2$ Stunden die folgenden fünf Bestimmungen gemacht:

S = 0·731	S = 0·731
S = 0·731	S = 0·731
S = 0·731	

Hat man also das Zink und Platin in getrennten Gefässen, so dass das gelöste Zinkvitriol nicht so bald zum Platin gelangen kann, so bleibt die elektromotorische Kraft vollkommen constant, auch wenn das Element durch $1^1/_2$ Stunden geschlossen bleibt.

Befindet sich, wie dies gewöhnlich der Fall ist, das Zink und Platin in demselben Gefäss, so genügt natürlich schon ein momentaner Schluss, um durch die reichliche Wasserstoffentwicklung das Wasser am Platin sauerstofffrei zu machen; allein die elektromotorische Kraft bleibt nicht lange auf dem theoretischen Werthe, sondern sinkt, sobald die Zinkvitriollösung merklich an der Elektrolyse participirt. Die folgenden Zahlen geben hierfür ein Beispiel. Es wurden an einem solchen Elemente successive die Kräfte beobachtet:

S = 0·74	S = 0·74
S = 0·73	S = 0·72
S = 0·73	

Dabei war das Element durch eine halbe Stunde geschlossen. Nach einer weiteren halben Stunde sank die Kraft auf 0·70 und später auf 0·60 ab.

Die vorstehenden Resultate schliessen sich enge an die Consequenzen der chemischen Theorie an, sie widersprechen dagegen vollständig den Folgerungen der Contacttheorie. Nicht nur, dass die bei reichlicher Wasserstoffentwicklung beobachtete elektromotorische Kraft vollkommen mit der theoretischen, ohne Rücksicht auf eine etwaige Polarisation berechneten übereinstimmt, es zeigt sich auch, dass diese Kraft vom Widerstande des Elementes, also von der Stromstärke unabhängig ist. Bei den zuerst mitgetheilten Versuchen waren die getrennten Gefässe für Zink und Platin durch ein in eine Capillare ausgezogenes Glasröhrchen verbunden, der Widerstand des Elementes somit ausserordentlich viel grösser als im zweiten Falle; nichtsdestoweniger ergaben sich dieselben Werthe. Der Contacttheorie zu Folge müsste aber die Polarisatiou sich namentlich mit der Stromstärke ändern.

Mit den vorstehenden Versuchen stimmen auch die wenigen verlässlichen Zahlen anderer Beobachter sehr gut überein. So fand z. B. Crova [1] die elektromotorische Kraft eines im Vacuo untersuchten Smee'schen Elementes anfänglich gleich 0·800 D. und später auf dem Werthe 0·735 D. ganz constant. Man sieht, dass Spuren des absorbirten Sauerstoffes auch im Vacuo noch zurückbleiben. Gleicherweise fand Naccari [2] die Kraft eines Smee'schen Element, wenn dasselbe noch nicht geschlossen war, gleich 1·25 D., nach kurzem Schluss aber schon = 0·742 D.

Es ist auffallend, dass die Beziehungen dieser Zahlen zu den Folgerungen der beiden Theorien und zu der sogenannten Polarisation in Elementen nicht längst bemerkt wurden; es mag wohl der Umstand mit dazu beigetragen haben, dass die Kräfte solcher inconstanter Elemente meist nach einer Compensationsmethode

[1] Pogg. Ann. CLIII.
[2] Cimento (2) IX.

auf galvanometrischem Wege gemessen wurden. Es lässt sich leicht übersehen, dass man auf diesem Wege zu ganz falschen Vorstellungen gelangen musste; denn da das compensirende Element, das stets stärker sein muss als das zumessende Smee'sche, am Platin des letzteren Sauerstoff entwickelt, so ist klar, dass auf diese Weise die Kraft des Smee viel zu gross gefunden werden wird. Ich habe zur Controle solche Messungen nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode mit einem Siemens'schen Universalgalvanometer ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Das compensirende Element war ein Bunsen, das zu bestimmende ein Smee, dessen Zink und Platin sich in getrennten Gefässen befanden. Das Vergleichselement war ein Daniell. Blieb die Verbindung der Elemente Smee und Bunsen mit dem Galvanometer beständig geschlossen, so war $S = 1{\cdot}12\ D.$ und vollkommen constant. Das bedeutet nichts Anderes, als jenen Werth des Smee, der dem Gleichgewichtszustande zwischen Verbrauch von Sauerstoff (am Platin) durch den Strom des Smee, und Erzeugung von Sauerstoff durch den Strom des Bunsen ebendaselbst entspricht.

Lässt man aber das Smee'sche Element in sich selbst geschlossen und stellt man die Verbindung desselben mit den übrigen Theilen nur momentan zur Messung her, so sinkt der beobachtete Werth sofort auf $0{\cdot}73\ D.$ und bleibt constant, wie lange man auch das Element für sich geschlossen lassen mag.

Wir wollen nun noch die Vorgänge in einem Volta'schen Elemente untersuchen, d. i. in einem Smee'schen, dessen Platin durch reines Kupfer ersetzt ist. Nach der chemischen Theorie wird ein solches Element sich nicht von einem Smee'schen unterscheiden, nach der Contacttheorie dagegen wesentlich, und zwar schon aus dem Grunde weil die Polarisation des Kupfers durch Wasserstoff eine andere sein soll, als die des Platins.

Das Experiment entscheidet auch hier wieder zu Gunsten der chemischen Theorie, indem sich die elektromotorische Kraft eines Volta'schen Elementes genau so gross ergibt, als die eines Smee'schen. Die Versuchsanordnung war im Folgenden genau dieselbe wie im Vorangehenden, das Zink und Kupfer befanden sich wieder in getrennten Gefässen. In einem frisch gefüllten

Elemente wurden successive die folgenden Werthe für die elektromotorische Kraft, das Daniell als Einheit gesetzt, erhalten:

0·827	0·731
0·748	0·731
0·731	0·731
0·731	0·731

Während der Dauer dieser Versuchsreihe war das Element durch $1^1/_2$ Stunden geschlossen und, wie man sieht, nicht vollkommen constant. Der höhere Werth der ersten Beobachtung hat seinen Grund wieder in der Anwesenheit von freiem Sauerstoff genau wie beim Smee'schen Elemente. Es kann vorkommen, wenn die entwickelte Wasserstoffmenge nicht hinreicht, den gelösten Sauerstoff zu beseitigen, dass letzterer das Kupfer direct oxydirt; dadurch entwickelt sich natürlich ein Strom in entgegengesetzter Richtung, wie der durch die Oxydation des Zinkes hervorgerufene und die Kraft des Elementes erscheint zu klein. Man erkennt das Vorhandensein dieser Wirkung nicht nur sofort am Elektrometer, sondern auch an der Schwärzung des vorher blanken Kupfers. Sollen also unsere Betrachtungen auch auf das Volta'sche Element anwendbar sein, so muss dafür gesorgt sein, dass das Kupfer nicht selbst chemische Veränderungen erleidet, also vollkommen blank bleibt.

Ist der Widerstand des Elementes nicht gar zu gross, also die entwickelte Wasserstoffmenge nicht gar zu gering, so kann man das Kupfer bei Stunden langem Gebrauche ganz intact erhalten. Es ist selbstverständlich, dass die mitgetheilten Versuche sich nur auf diesen Fall erstrecken.

Zum Beweise, dass auch hier die Stromstärke keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat, wie es die Contacttheorie fordert, führe ich noch die folgenden Versuche an, bei denen sich das Kupferblech und das Zink in demselben Gefässe befanden. Es wurden gleich vom Anfang an die Werthe erhalten:

0·731	0·731
0·731	0·731
0·731	

Das Element war nahezu $^1/_2$ Stunde geschlossen, im weiteren Verlauf sank allmälig die Kraft auf 0·6 D. in Folge der Zersetzung der Zinkvitriollösung.

Diese Versuche — ich halte es nicht für nöthig, deren mehrere anzuführen, da sie alle vollkommen identisch ausfielen — zeigen also, dass zwischen einem Smee'schen und einem Volta'schen Elemente kein Unterschied besteht, dass beide constante und unpolarisirbare Elemente sind. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn wir das Platin des Smee'schen Elementes etwa durch Kohle ersetzen; dass Beetz [1] für diesen Fall den Werth 1·31 D. erhielt, kann seinen Grund nur darin haben, dass derselbe nach der Compensationsmethode gewonnen wurde, einer Methode, die nach dem oben Auseinandergesetzten sich hier nicht anwenden lässt, weil sie zu grosse, und zwar in unbestimmtem Masse zu grosse Werthe liefert. Dasselbe gilt von dem Werthe für das Smee'sche Element, den Beetz (l. c.) zu 1·61 D. angibt. Diese Zahl beweist nur, wie viel Sauerstoff durch das compensirende Element am Platin des Smee ausgeschieden wurde. Hätte diese Menge hingereicht, den ganzen vom Smee'schen Elemente gelieferten Wasserstoff zu oxydiren, so würde man auf diese Weise sogar den Werth 2·15 D. erhalten haben. Es hat also dieser Werth gar keine fixe Bedeutung.

Es ist nicht möglich, hier auf alle Einzelheiten der sehr umfangreichen Literatur einzugehen; die vielen Irrthümer, theils in Anschauungen, theils in Zahlen, ergeben und lösen sich von selbst, sobald man den Boden der Contacttheorie verlässt. Nur auf Einiges möchte ich noch aufmerksam machen; es gibt z. B. Gerland [2] die elektromotorischen Kräfte des Smee'schen Elementes sehr verschieden an, je nachdem das Platin durch Cu, Ag oder Au ersetzt ist, allein bei einer genauen Prüfung der Sache überzeugt man sich leicht, dass diese Differenzen verschwinden, sobald man mit sauerstofffreien Flüssigkeiten arbeitet. Dasselbe gilt von den Kräften der Combinationen: $Cu \mid H_2O \mid Ag$; $Cu \mid H_2O \mid Au$; $Cu \mid H_2O \mid Pt$, welche Gerland gleichfalls verschieden angibt; in Wasser, welches keinen Sauerstoff absorbirt enthält, sind diese Kräfte sämmtlich gleich Null.

[1] Wied. Ann. V.

[2] Pogg. Ann. CXXXVII.

Man hat, wie mir scheint, auch die Rolle, die depolarisirende Substanzen im Smee'schen Elemente spielen, bisher nicht ganz richtig aufgefasst. Wenn das Platin von irgend einem Superoxyd, z. B. Braunstein, umgeben ist, so hat man die Ursache der verstärkenden Wirkung desselben darin gesucht, dass der Wasserstoff verhindert wird, sich am Platin abzuscheiden und dasselbe zu polarisiren.[1] In Wahrheit wächst aber die elektromotorische Kraft desshalb, weil der Wasserstoff wieder zu Wasser oxydirt wird, daher von der aus der Oxydation des Zinkes stammenden Wärmemenge (äquivalent 2·15 D.) nichts zur Wasserzersetzung verbraucht wird.

Es ist auch durchaus nicht gleichgiltig — wie es die Contacttheorie wohl annehmen muss — auf welche Weise der Wasserstoff gehindert wird, das Platin zu polarisiren. Bedecken wir letzteres z. B. mit Kupferoxyd, so dass der Wasserstoff bei seiner Rückbildung Kupfer reduciren muss, so wird nur ein Theil der Verbrennungswärme des Wasserstoffes wiedergewonnen und die elektromotorische Kraft liegt zwischen 0·732 und 2·15 D. Wird der Wasserstoff durch in der Flüssigkeit freien Sauerstoff oxydirt, so wird die ganze Verbrennungswärme desselben gewonnen und die Kraft ist = 2·15 D. Stammt endlich der oxydirende Sauerstoff aus einer Verbindung, aus der er sich unter Wärmeentwicklung loslöst — und dies ist eben bei den Superoxyden der Fall — so wird noch mehr Wärme gewonnen, als die Wasserzersetzung erfordert, und die elektromotorische Kraft des Elementes steigt über 2·15 D. Das ist in der That der wahre Grund der ausserordentlichen Wirkung von Superoxyden in der galvanischen Kette.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung kurz zusammen, so erhalten wir Folgendes:

Eine sogenannte galvanische Polarisation in Elementen gibt es nicht, jedes Element ist unpolarisirbar. Die schon von W. Thomson[2] auf Grund der chemischen Vorgänge im Elemente vermuthete Beziehung, dass die Natur des negativen Poles gleichgiltig sei, bestätigt sich vollkommen, so lange natürlich derselbe nicht selbst chemisch verändert wird. Ein Smee'sches Element

[1] Beetz, Pogg. Ann. CL.
[2] Phil. Mag. (4) II.

nach dem Schema Zn | H_2SO_4 aq. | H_2SO_4 aq. | Pt. zusammengestellt und wirkend, ist absolut constant.

Fragen wir schliesslich, woher es kommt, dass ein Daniell'sches Element, den Einfluss des freien Sauerstoffes nicht in gleichem Maasse zeigt, wie ein Smee'sches, so ist die Antwort darauf die 1. eine concentrirte Kupfervitriollösung absorbirt beträchtlich weniger Sauerstoff als angesäuertes Wasser; 2. der aus der Wasserzersetzung stammende Wasserstoff findet reichlich $CuSO_4$ zur Reduction des Kupfers vor, es wird also nur der weitaus kleinste Theil desselben von freiem Sauerstoff oxydirt werden, und 3. ist es eine bekannte Thatsache, dass ein noch so sorgfältig zusammengestelltes Daniell'sches Element, wenn es lange offen gestanden, eine etwas grössere elektromotorische Kraft besitzt, als wenn es geschlossen war, ein Beweis, dass der Unterschied zwischen einem Daniell'schen und einem Smee'schen Elemente einzig und allein ein quantitativer, nicht aber ein qualitativer ist.

Über die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. December 1879.)

Berthelot (Liebig's Annalen, Bd. 100, pag. 122) hat vor einer Reihe von Jahren den Nachweis geführt, dass, wenn man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelroth glühendes Kupfer leitet, neben kleinen Mengen von Äthylen und Naphtalin Grubengas nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,C = uCH_4 + 4\,Cu_2S$$

entsteht, d. h., dass man unter geeigneten Bedingungen das Grubengasmolekül aus seinen Elementen aufzubauen vermag. Es schien nun angesichts der grossen Reactionsfähigkeit des durch Zersetzung von Phosphoniumjodid zu erhaltenden Wasserstoffes von Interesse, die Einwirkung desselben auf einfachere Kohlenstoffverbindungen zu studiren, und ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Ludwig die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff näher untersucht.

Digerirt man trockenes Phosphoniumjodid mit dem drei- bis vierfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, den man durch Kochen mit Alkali, Waschen mit Wasser und Destilliren über geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt hat, im zugeschmolzenen Rohre bei 120—140° C., so entsteht eine tiefroth gefärbte Lösung, und an den Wänden der Röhren setzt sich eine rothe, krystallinische Schicht ab. Die Röhren öffnen sich unter ungeheuer starkem Druck, es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, die sich mit grosser Leichtigkeit schon durch ihren Geruch erkennen liessen.

Es handelte sich zunächst darum, über die Zusammensetzung der bei dieser Reaction entstehenden Gase zur klaren Einsicht zu kommen, namentlich zu untersuchen, ob die Gase kohlenstoffhaltig sind, oder nicht; und es hat sich auch in der That durch Versuche, die alsbald näher besprochen werden sollen, das unzweifelhafte Resultat feststellen lassen, dass ein oder mehrere kohlenstoffhaltige Gase bei dieser Reaction entstehen. Bei allen Versuchen, die die Gewinnung der Gase zur qualitativen Untersuchung auf Kohlenstoff zum Zweck hatten, wurde in folgender Weise vorgegangen. In dickwandige, leicht schmelzbare Röhren von nicht zu weitem Lumen, wurde trockenes Phosphoniumjodid und reiner Schwefelkohlenstoff in dem oben erwähnten Mengenverhältniss eingetragen, die Luft aus dem Rohre durch trockene Kohlensäure verdrängt, das Rohr durch einen mit einem Capillarrohr versehenen Pfropfen verschlossen und alsbald vor der Lampe zugeschmolzen. Nachdem die Röhren erhitzt waren, wurde über die Spitze ein knapp schliessender, mit capillarem Gasableitungsrohr versehener Kautschukschlauch gestülpt, die Spitze unter dem Schlauche abgebrochen und die entweichenden Gase in einem kleinen Quecksilbergasometer über verdünnter Kalilauge aufgefangen.

Mit diesem Gase wurde nun zunächst behufs Nachweis des Kohlenstoffes folgender Versuch ausgeführt. Das Gas wurde, nachdem es ein mit nicht vulcanisirten Kautschukschnitzeln gefülltes U-Rohr passirt hatte, durch Barytwasser und dann über Bleichromat geleitet, welches in einem kleinen Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wurde. Beim Austritt aus dem Verbrennungsrohr musste das Gas noch eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche passiren. Das mit Kautschuk gefüllte Rohr hatte den Zweck, den Schwefelkohlenstoffdampf, der dem Gase möglicherweise beigemengt war, zurückzuhalten. (Vergl. C. Than, Über Kohlenoxysulfid, Liebig's Annalen, Supplement V, pag. 236.) Während das Barytwasser durch das Gas vor dem Contact mit dem glühenden Bleichromat nicht getrübt wurde, erschien nach einiger Zeit in der zweiten mit Barytwasser beschickten Waschflasche ein nicht unbedeutender Niederschlag von Bariumcarbonat.

Um nun den Kohlenstoff auch auf eudiometrischem Wege qualitativ nachweisen zu können, und das Gas eventuell einer

quantitativen Analyse zu unterziehen, handelte es sich vor allen Dingen darum, dasselbe möglichst zu reinigen und vor allen Dingen den Schwefelkohlenstoffdampf vollständig zu entfernen, da derselbe alle Resultate hätte illusorisch machen können. Dieser Zweck wurde in befriedigender Weise durch die Anwendung von Chromsäure erreicht. Prof. E. Ludwig (Liebig's Annalen, Bd. 162, pag. 47), der dieses Oxydationsmittel zuerst für gasanalytische Zwecke nutzbar gemacht hat, gibt an, dass Wasserstoff vollständig oxydirt wird, dass aber Grubengas, an das man ja bei der vorliegenden Reaction zunächst denken musste, nicht angegriffen wird. Obgleich es nun im hohen Grade wahrscheinlich war, dass Schwefelkohlenstoffdampf und Phosphorwasserstoff, die beiden Hauptverunreinigungen des zu untersuchenden Gases, sich vollständig durch Chromsäure würden entfernen lassen, so schien es doch geboten, sich durch einige Vorversuche davon zu überzeugen. Zu dem Ende sperrte man Wasserstoff in einem gewöhnlichen Absorptionsrohr über Quecksilber ab, liess alsdann mittelst einer Pipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff aufsteigen, und führte, nachdem es vollständig verdampft war, eine mit nicht zu concentrirter Chromsäurelösung getränkte Gypsperle ein. Schon an der Volumverminderung liess sich das Eintreten einer Oxydation ziemlich deutlich erkennen, ferner konnte man mit Sicherheit in dem oxydirten Gase Kohlensäure nachweisen, und auch das vollständige Verschwinden des Schwefelkohlenstoffgeruches, liess keinen Zweifel darüber obwalten, dass die Chromsäure den Schwefelkohlenstoff vollständig zerstört hatte. Ganz analoge Versuche mit demselben Resultate wurden mit Wasserstoff und Phosphorwasserstoff — aus Phosphoniumjodid durch Einwirkung von verdünntem Alkali erhalten — angestellt.

Nachdem also diese Versuche erwiesen hatten, dass das Gas auf dem besagten Wege gereinigt werden konnte, wurde dasselbe, wie man es aus den Digestionsröhren gewonnen hatte, in ein mit Quecksilber gefülltes, weites Absorptionsrohr übergefüllt und der Einwirkung von Chromsäure unterworfen, bis das Constantbleiben des Volumens, sowie das Aussehen der Gypsperle darauf schliessen liessen, dass die Oxydation ihr Ende erreicht hatte. Man führte alsdann eine Kaliperle ein und füllte, nachdem sich

das Volumen nicht mehr änderte, das Gas zur grösseren Sicherheit in ein graduirtes und calibrirtes Absorptionsrohr über. Nachdem man dann eine frische Kaliperle eingeführt hatte, wurde das Volumen mit Hilfe des Kathetometers, unter gleichzeitiger Ablesung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen. Von den drei Versuchen dieser Art, die angestellt wurden, will ich nur den folgenden anführen.

Gas im Absorptionsrohr.

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Erste Ablesung	158·38
Zweite „	155·56
Dritte „ (16 Stunden später) .	155·56.

Nachdem also auf diese Weise die vollständige Entfernung der Kohlensäure erwiesen war, wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, mit Sauerstoff und Luft verpufft, und dann von Neuem eine Kaliperle eingeführt. Alle Versuche dieser Art haben übereinstimmend erwiesen, dass durch die Verpuffung Kohlensäure gebildet wird. So fand ich:

1. Versuch.	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Nach der Explosion mit Sauerstoff und Luft . .	207·61
Nach Absorption der Kohlensäure	178·00
Differenz	29·61
2. Versuch.	
Nach der Explosion mit Sauerstoff und Luft . .	212·50
Nach Absorption der Kohlensäure	167·81
Differenz	44·69.

Das für den quantitativen Versuch bestimmte Gas wurde in einer etwas modificirten Weise dargestellt. Es erschien wünschenswerth, bei der Reaction die Luft thunlichst auszuschliessen. Zu diesem Zwecke wurde der Schwefelkohlenstoff und das Phosphoniumjodid in je ein dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen, wobei durch Erwärmen der Röhrchen vor dem Zuschmelzen dafür Sorge getragen wurde, dass die Luft durch den Dampf der betreffenden Substanz möglichst vollständig verdrängt wurde.

Hierauf wurden die so vorbereiteten Röhrchen in ein Digestionsrohr eingeführt, letzteres an seinem oberen Ende ausgezogen und, nachdem man durch eine Capillare 15—20 CC. trockenen Schwefelkohlenstoff hatte einfliessen lassen, mittelst einer gut ziehenden Wasserluftpumpe ausgepumpt. Nachdem der Druck im Rohr bis auf 20—30 Mm. gesunken und der Schwefelkohlenstoff fast vollständig verdampft war, wurde das Rohr zugeschmolzen, die in demselben befindlichen Röhrchen durch Schütteln zertrümmert und das Ganze im Luftbade auf 120—140° C. erhitzt. Die Gase wurden dann in der schon oben beschriebenen Weise gesammelt und mittelst Chromsäure und nachheriger Absorption der gebildeten Kohlensäure durch Alkali gereinigt. Das Gas war vollkommen kohlensäurefrei; ich fand:

Gas im Absorptionsrohr.

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Ursprüngliches Volumen	197·455
Nach 24stündigem Verweilen einer Kaliperle in dem Gase	197·167.

Mit dem so gereinigten Gase wurden zunächst drei qualitative Versuche ausgeführt, die zu demselben Resultate wie die frühere Untersuchung führten. Ich fand:

1. Versuch.	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck
Nach der Explosion mit Luft . . .	83·745
Nach Absorption der Kohlensäure .	72·518
Differenz	11·227.
2. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft . . .	246·85
Nach Absorption der Kohlensäure .	229·90
Differenz	16·95.
3. Versuch.	
Nach der Explosion mit Luft . . .	228·16
Nach Absorption der Kohlensäure .	209·76
Differenz	18·40.

Nachdem also über die Gegenwart von Kohlenstoff auch in diesem Gase kein Zweifel mehr obwalten konnte, wurde zu der quantitativen Analyse des Gases geschritten. Dieselbe ergab:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	50·19
Nach Zusatz von Sauerstoff	107·06
Nach Zusatz von Luft	228·17
Nach der Explosion	176·32
Nach Absorption der Kohlensäure .	145·48
Nach Zusatz von Wasserstoff . . .	227,10.
Nach der Explosion	134,27 [1]

Aus der nach der letzten Explosion eingetretenen Contraction folgt, dass $\frac{92 \cdot 83}{3} = 30 \cdot 94$ Vol. Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, dass mithin: 145·48—30·94 = 114·54 Vol. Stickstoff vorhanden waren. Zieht man davon die 95·73 Vol. Stickstoff ab, die den 121·11 Vol. zugesetzter Luft zukommen, so erhält man 18·81 Vol. Stickstoff, und dem entsprechend 23·80 Vol. Luft als dem Gase beigemengt. Das Volum des brennbaren Gases berechnet sich hieraus zu 26·39 Vol. und demzufolge ergibt sich, wenn man mit A das Volumen des brennbaren Gases, mit B das Volumen der gebildeten Kohlensäure und mit C die nach der Explosion eingetretene Contraction bezeichnet:

$$A : B : C = 1 : 1 \cdot 1686 : 1 \cdot 9647.$$

Für Grubengas wäre:

$$A : B : C = 1 : \quad 1 \quad : 2,$$

also Zahlen, denen die durch die Analyse gefundenen ziemlich nahe kommen. Eine weitere Bestätigung, dass das Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Grubengas besteht, liefert die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffes. Es waren an Sauerstoff vorhanden:

---

[1] Die drei letzten Volumina wurden trocken gemessen.

Reiner zugesetzter Sauerstoff	56·87 Vol.
In der zugesetzten Luft enthaltener Sauerstoff	25·38 „
In der das Gas verunreinigenden Luft enthaltener Sauerstoff	4·99 „
	87·24 Vol.
Zieht man davon die	30·94 Vol. unverbrauchten Sauerstoffes ab, so bleiben . 56·30 Vol. für den verbrauchten Sauerstoff, mithin hat ein Volumen brennbaren Gases 2·1333 Vol. Sauerstoff zu seiner Verbrennung verbraucht, während reines Grubengas laut der Gleichung:

$$CH_4 + O_4 = CO_2 + 2\,H_2O$$

das Doppelte seines eigenen Volumens gebraucht hätten.

Es war noch die Frage zu entscheiden, ob nicht das Gas Äthylen enthält. Wenngleich nach Ludwig's Beobachtungen (l. c.) Äthylen durch Chromsäure oxydirt wird, so hätte es sich bei der niederen Temperatur, die während der betreffenden Versuche herrschte, doch vielleicht der Oxydation entziehen können. Ein Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure und Alkali bewies die vollständige Abwesenheit des Äthylens. Man kann mithin den bei der Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Kohlenwasserstoff als Grubengas ansprechen, dessen Entstehung durch die Gleichung:

$$CS_2 + H_8 = 2\,H_2S + CH_4$$

versinnlicht wird. Neben dem Grubengas scheint ein höher constituirter Kohlenwasserstoff zu entstehen, worauf die etwas zu hoch gefundene Kohlensäuremenge, sowie der Mehrverbrauch von Sauerstoff hinweisen. Allein die Abweichungen sind nicht so bedeutend, dass man namhafte Mengen des höheren Kohlenwasserstoffes in dem vorliegenden Gase anzunehmen gezwungen wäre. Es scheint mir diese Synthese des Grubengases um so interessanter zu sein, weil sie durch einen so klaren, durchsichtigen Process und bei verhältnissmässig so niederer Temperatur bewerkstelligt worden ist. Die beschriebene Reaction ist aber des Weiteren noch dazu geeignet, einiges Licht über die Entstehungsweise des Wasserstoffes aus dem Phosphoniumjodide, wenigstens für die Temperaturen, bei denen ich gearbeitet habe, zu verbreiten.

A. Baeyer (Liebig's Annalen, Bd. 155, pag. 266) hat bei Gelegenheit seiner denkwürdigen Versuche über die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Phosphoniumjodid die Beobachtung gemacht, dass ein in langen rothen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, der sich mit Wasser in Jodwasserstoff und amorphen Phosphor verwandelt, und dem er in Folge davon die Zusammensetzung PJ zuschreibt, indem er annimmt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:

$$H_4PJ = PJ + H_4$$

glatt zersetzt. Bei meinen Versuchen, welche bei 120—140° C. ausgeführt wurden, geht nun die Zersetzung des Phosphoniumjodides in einer etwas anderen Weise vor sich, wie aus dem Folgenden erhellt.

Lässt man die rothe Lösung, die sich in den Röhren bildet, möglichst schnell und unter thunlichst vollständigem Ausschluss der feuchten Luft verdunsten, so schiessen aus derselben prachtvolle, rothe, zu Rosetten vereinigte Nadeln an. Die Krystalle wurden möglichst schnell aus der Mutterlauge entfernt, mit etwas gut entwässertem Chloroform gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst, und, da sie sich an der Luft sehr schnell zersetzen, in dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhrchen für die Analyse abgewogen. Die Analyse wurde nach der Methode von Carius — Zerkochen der Substanz mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr — ausgeführt. Das Jodsilber wurde mit Wasser mehrere Male ausgekocht, und aus dem Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgefällt. Für die beiden Schwefelbestimmungen wurden getrennte Portionen der rothen Krystalle verwendet. Es wurde auf diesem Wege gefunden:

I. 0·3316 Grm. Substanz lieferten 0·1278 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 0·5279 Grm. AgJ.
II. 0·7366 Grm. Substanz lieferten 0·2791 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 1·1766 Grm. AgJ.
III. 0·3482 Grm. Substanz lieferten 0·0366 Grm. $BaSO_4$.
IV. 0·3088 Grm. Substanz lieferten 0·0362 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Daten ergibt sich:

	I	II
J.....	85·83%	86·31%
P	10·68 „	10·58 „
	III	IV
S.....	1·44%	1·63%.

Zunächst ist aus diesen Analysen ersichtlich, dass das Atomverhältniss sich sehr genau so stellt, dass:

$$P : J = 1 : 2$$

ist, dass also jedenfalls eine Verbindung PJ_2 vorlag. Ich meinte zunächst, es mit Phosphorbijodid zu thun zu haben, indem ich den Schwefelgehalt der Krystalle einer Verunreinigung durch Schwefelkohlenstoff zuschrieb. Allein schon der für einen immerhin schwierig zu handhabenden Körper ziemlich constante Schwefelgehalt, den die beiden Bestimmungen ergeben hatten, sowie vor allen Dingen das Verhalten der Krystalle gegen Wasser liess es unzweifelhaft erscheinen, dass der Schwefelgehalt denselben eigenthümlich ist, und dass man es wahrscheinlich mit einer complexen Molecularverbindung von Phosphorbijodid mit Schwefelkohlenstoff zu thun hatte.

Behandelt man reines Phosphorbijodid mit Wasser, so verwandelt es sich in eine klare Lösung von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure, aus welcher sich nach einigem Stehen unbedeutende Mengen von amorphem Phosphor in gelben Flocken ausscheiden, eine Erscheinung, welche bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff kein wesentlich verschiedenes Bild bietet. Übergiesst man dagegen die beschriebenen Krystalle mit Wasser, so bildet sich, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein flockiger voluminöser Niederschlag von schneeweisser Farbe, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff enthält, während sich in dem von dem betreffenden Niederschlage abfiltrirten Wasser neben Jodwasserstoff bedeutende Mengen von phosphoriger Säure nachweisen lassen. Man könnte sich demnach vorstellen, dass das Wasser zunächst die erwähnte Molecularverbindung sprengt, und die überwiegende Menge des Phosphorbijodides zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure

zersetzt, während die alsbald zu besprechenden Analysen darauf hindeuten, dass sich der Rest des Phosphorbijodides mit Wasser und Schwefelkohlenstoff umsetzt nach der Gleichung:

$$5\,CS_2 + 6\,PJ_2 + 12\,H_2O = C_5S_7P_6H_6O_{12} + 3\,H_2S + 12\,HJ.$$

Was die Analysen dieses weissen Körpers anbelangt, so stellten sich denselben unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Der Körper zersetzt sich schon bei gelinder Temperaturerhöhung, zerfliesst sehr schnell, sogar im luftverdünnten Raume, so dass ich, um ihn zu trocknen, nach vielen vergeblichen Versuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben bin. Der Körper wurde auf ein Filter geworfen, einige Male mit kaltem Wasser und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, und schliesslich der Alkohol durch wasserfreien Äther verdrängt, der seinerseits durch Darüberleiten eines kräftigen Stromes trockener Kohlensäure verjagt wurde. Auf diesem Wege konnte man bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten den Körper analysenrein erhalten. Da er sich sehr schnell zersetzt, so wurde für jede Analyse frische Substanz bereitet. Mit Bezug auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen will ich noch bemerken, dass dieselben mit Bleichromat undurchführbar waren, jedenfalls weil die entstehende Phosphorsäure Kohlenpartikelchen einschloss und deren Verbrennung verhinderte. Ich habe daher mit gutem Erfolge die Verbrennung in der Weise vorgenommen, dass ich die Substanz mit Kaliumbichromat mischte. Dasselbe schmilzt im Verbrennungsrohr und verhindert vollständig das Einhüllen von Kohle. Die Phosphor- und Schwefelbestimmung wurde nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt:

Ich fand:

I. 0·1128 Grm. Substanz lieferten 0·0361 Grm. CO_2. [1]

II. 0·1631 Grm. Substanz lieferten 0·0545 Grm. CO_2 und 0·0211 Grm. H_2O.

III. 0·2093 Grm. Substanz lieferten 0·0650 Grm. CO_2 und 0·0191 Grm. H_2O.

[1] Bei dieser Verbrennung, die mehr als ein Vorversuch für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode angesehen wurde, gab man die Wasserstoffbestimmung absichtlich preis.

IV. 0·1373 Grm. Substanz wurden nach dem Zerkochen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, und Verjagen der Salpetersäure durch Abdampfen, gelöst in 61·1537 Grm. Wasser; 36·1618 Grm. dieser Lösung gaben 0·0811 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 24·9919 Grm. derselben Lösung gaben 0·1332 Grm. $BaSO_4$.

V. 0·1577 Grm. Substanz lieferten 0·1620 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Auf Grund dieser Daten berechnet sich:

				Berechnet für die Formel $C_5S_7P_6H_6O_{12}$
C....	8·72%;	8·94%;	8·49%	8·98%
H ...		1·30	1·03	0·898
P....		27·90	28·54	27·84
S....		33·63		33·63

Ich enthalte mich jeder Äusserung über die mögliche Constitution dieser neuen Verbindung, für die vorliegende Frage war es nur von Interesse, zu constatiren, dass sich auch in diesem Körper das Atomverhältniss

$$P : O = 1 : 2$$

herausstellte. Die etwas zu hohen Zahlen für den Phosphorgehalt finden ihre Erklärung in den mehr oder weniger bedeutenden Mengen amorphen Phosphors, die als Product eines secundären Processes stets den weissen Körper verunreinigen.

Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf die rothen Krystalle entsteht derselbe Körper, wie bei der Einwirkung des Wassers. Um das dabei entstehende Äthyljodid wenigstens qualitativ nachweisen zu können, wurde der Inhalt zweier Digestionsröhren aus einem kleinen Kölbchen im trockenen Kohlensäurestrom abdestillirt und, nachdem die letzte Spur von Schwefelkohlenstoff vertrieben war, durch einen Tropftrichter absoluter Alkohol zugesetzt. Alsbald schieden sich wieder die weissen Flocken ab. Es wurde nun bei möglichst niederer Temperatur etwa die Hälfte des Alkohol im Kohlensäurestrom abdestillirt, und das Destillat mit viel Wasser versetzt. Es schieden sich einige Tröpfchen eines in Wasser untersinkenden Öles ab, in denen sich auf das Unzweideutigste Jod nachweisen liess. Der Kolbeninhalt

wurde filtrirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, und, nachdem er auf die eben beschriebene Weise getrocknet war, zu einer Phosphorbestimmung benützt:

0·2350 Grm. Substanz lieferten 0·2384 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
P	27·84%	28·33%.

Zerkocht man den weissen Körper im zugeschmolzenen Rohre bei möglichst vollständiger Ausschliessung der Luft mit ausgekochtem Wasser, so scheidet sich amorpher Phosphor ab und es resultirt eine stark sauer reagirende Lösung. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und in den entweichenden Gasen lassen sich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht und sicher nachweisen. Die von den Flocken amorphen Phosphors abfiltrirte saure Lösung erweist sich bei näherer Untersuchung als eine Lösung von phosphoriger Säure. Kocht man dieselbe mit Magnesiumcarbonat, filtrirt und lässt das Filtrat einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich alsbald Kryställchen ab; dieselben wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3571 Grm. Substanz gaben 0·1907 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechen:

$$Mg = 11·54\%,$$

während nach der Formel:

$$MgHPO_3 + 6\,H_2O,$$

die nach Rammelsberg diesem Salze zukommt, sich

$$Mg = 11·32\%$$

berechnet.

Verjagt man aus der sauren Lösung den Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Wasserstoffstrom und versetzt dieselbe mit Bleiacetat, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag heraus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser mehrere Male gewaschen und, da er bei höherer Temperatur missfarben wurde, gleichfalls

im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde eine Phosphorbestimmung ausgeführt, die erwies, dass der Niederschlag Bleiphosphit von der Formel, die H. Rose für diese Verbindung aufstellt:

$$O = P \begin{cases} O\,(Pb\,OH) \\ O\,(PbOH) \\ H \end{cases}$$

war.

0·5029 Grm. Substanz lieferten 0·0994 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechen:

$$P = 5{\cdot}48\%,$$

während sich aus der obigen Formel

$$P = 5{\cdot}87\%$$

berechnet.

Man kann sich mithin die Zersetzung des weissen Körpers durch die Gleichung:

$$C_5S_7P_6H_6O_{12} + 6\,H_2O = 7\,H_2S + 5\,CO_2 + 4\,HPO_2 + 2\,P$$

versinnlichen, und es erhellt aus dieser ganzen Untersuchung, dass sich das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod beziehlich Sauerstoff immer wie 1 : 2 herausstellt. Man wird daher, wohlverstanden für die niederen Temperaturen, die bei meinen Versuchen in Betracht kamen, zu der Annahme geführt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:

$$2\,H_4PJ = H_3P + PJ_2 + H_5$$

zersetzt. Im Einklang damit stehen die bedeutenden Mengen von Phosphorwasserstoff, die man stets beim Öffnen der Röhren wahrnahm.

Zum Schluss möge noch die Bemerkung Platz finden, dass alle Versuche, die Kohlensäure in ähnlicher Weise zu reduciren, bisher zu keinem bestimmten Resultate geführt haben. Selbst bei 250° C. wurde die Kohlensäure durch das Phosphoniumjodid nicht angegriffen.

Synthese des „Biguanids".

Von **Dr. Robert Herth.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. December 1879.)

Die Versuche, eine Methode zur Darstellung eines „Biguanids" zu finden, sind nicht neu, ohne aber bis jetzt zu einem brauchbaren Resultate geführt zu haben; insbesondere hat der Versuch, einen solchen Körper in der Weise darzustellen, wie dessen Analogon, das Biuret aus dem Harnstoff gewonnen wird, den Erwartungen nicht entsprochen.

Ich habe, nun vor mehr denn Jahresfrist gelegentlich anderweitiger Studien und zwar bei Behandlung von Sulfoharnstoff mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferhydroxyd, das noch eine Spur von Kupfersulfat enthielt, als sehr spärliches Nebenproduct einen Körper erhalten, der sofort mein Interesse in Anspruch nahm, dessen eigenthümliche Bildungsweise und Reindarstellung zunächst den Gegenstand meiner Bemühungen bildete, und dessen Kenntniss mich schliesslich zur vortheilhaften Gewinnung eines höchst einfachen Biguanidderivates führte, aus dem dessen Salze mit Leichtigkeit und in grosser Reinheit erhalten werden.

Diese Arbeit setzte sich im Wesentlichen aus einer Anzahl von Versuchen über die Einwirkung ammoniakalischer Kupferlösungen auf Sulfoharnstoff, respective Dicyandiamid, zusammen, und ich führe dieselben in ihrem Zusammenhang und mit den nöthigen Einzelheiten hier an, dass in jedem Falle mit Zuverlässigkeit danach verfahren werden kann. Was zunächst die

Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd auf Sulfoharnstoff

betrifft, so wird, wenn dieselbe überm Wasserbad unter zeitweiligem Ersatz des Ammoniaks vor sich geht, eine vollständige Entschwefelung erzielt und schliesslich das Endproduct erhalten, das auch bei Einwirkung einiger anderer Metalloxyde auf Sulfoharnstoff entsteht: das Dicyandiamid, schon an seiner eigenthümlichen Silberreaction so leicht kenntlich.

Dieses Verfahren bot gerade für meine Zwecke den Vortheil, auf rasche Weise und ohne Verlust ein absolut von Sulfoharnstoff freies Dicyandiamid, respective eine gesättigte Lösung desselben zu erhalten, worauf es mir um so mehr ankommen musste, als ich, wie im Weiteren angegeben wird, auf ein Umkrystallisiren der Endproducte verzichtete, also von vornherein auf vollkommene Reinheit der benützten Materialien angewiesen war.

Bei diesem Verfahren nun, Sulfoharnstoff zu entschwefeln, waren, wenn das Erhitzen unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak lange genug fortgesetzt wurde, unter der Masse des rückständigen Kupferoxyds und Schwefelkupfers kleine, schön karminrothe Nädelchen zu bemerken, freilich in sehr geringer Menge, so dass deren Untersuchung nicht ohne Schwierigkeit war.

Da dieselben in verdünnten Säuren nicht leicht löslich sind, so wurden sie anfänglich durch Abschwemmen und Behandlung mit verdünnter Salzsäure so weit isolirt, dass ihre nähere Untersuchung möglich, und zu erkennen war, dass die organische Grundlage der Verbindung ein stark alkalischer Körper ist, der mit Begierde Kohlensäure anzieht und dessen Lösung, durch eine Säure neutralisirt, mit Kupfersulfatlösung und Natronlauge versetzt, zarte, rothe Krystallblättchen ausscheidet, die sich beim Kochen zu einer violetten Flüssigkeit lösen, während salpetersaures Silber (bei Neutralisiren mit Salpetersäure) keine Ausscheidung bewirkt. Es zeigte sich ausserdem, dass der Körper Kupfer und Schwefelsäure enthielt.

Es war nun kein Zweifel mehr, dass die eigenthümlichen Krystalle ihre Entstehung dem geringen Schwefelsäuregehalt des nicht vollständig reinen Kupferoxydes verdankten, dass sie durch Einwirkung von Kupfersulfat, und zwar, wie Versuche lehrten, nur in stark ammoniakalischer Lösung und bei höherer Temperatur auf Dicyandiamid entstehen.

Die Ersetzung des Kupferoxydes durch Kupfersulfat gab allerdings beim Erhitzen im offenen Gefässe überm Wasserbad auch keine bessere Ausbeute, wohl aber, wenn die Einwirkung im geschlossenen Rohr bei 105—110° C. vor sich ging.

Der Weg zur Reindarstellung war hiemit vorgezeichnet, und ich gehe gleich zur Beschreibung des Verfahrens über, das ich nach mehrfachen Versuchen als das Vortheilhafteste erkannte.

Einwirkung ammoniakalischer Lösung von Kupfersulfat auf Dicyandiamid.

Das Dicyandiamid, so viel ich davon zur quantitativen Feststellung der Ausbeute benöthigte, war nach der gewöhnlichen Methode mittelst Quecksilberoxyd dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt; in den Fällen aber, wo es mir nur auf möglichst rasche und vortheilhafte Gewinnung einer grösseren Menge der rothen Krystalle ankam, habe ich den letzten Rest des hartnäckig anhaftenden Sulfoharnstoffes aus den Krystallen durch Erwärmen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat entfernt, und auch die Mutterlauge geradezu in der Weise behandelte, und so in wenig umständlicher Art volle Sicherheit in Bezug auf reines Material erhalten. Solches Dicyandiamid [1] wird in einer vorher mit Kupfersulfat gesättigten Ammoniakflüssigkeit von etwa 19 Percent Gehalt ebenfalls bis zur Sättigung gelöst, nach einigem Stehen eventuell nochmals filtrirt, zur Sicherung des dabei etwa verminderten Ammoniakgehaltes noch etwas Gas eingeleitet und die auch nach mehrstündigem Stehen vollkommen klare Flüssigkeit ins Rohr gebracht. Es ist von Wichtigkeit, dass letzteres möglichst vollständig gefüllt werde. [2]

Das so vorbereitete, geschlossene Rohr wird nun continuirlich 12 Stunden lang einer Temperatur von einigen Graden über 100 (am besten 105—110° C.) ausgesetzt und langsam erkalten lassen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen geht die Bildung der Krystalle sicher und anstandslos vor sich.

Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich, können also ohne Verlust gewaschen und so leicht in reinem Zustand erhalten werden. Ich habe sie sodann über Schwefelsäure im Vacuum auf constantes Gewicht gebracht.

Die Mutterlauge, die noch einen beträchtlichen Theil des Dicyandiamids enthält, wird eingeengt, mit Ammoniak nahezu

---

[1] Demselben haftet Kupferoxydammoniak an, dessen Entfernung umständlich, dessen Gegenwart aber natürlich die quantitativen Bestimmungen vereitelt hätte.

[2] Ein höherer Ammoniakgehalt bewirkt bloss eine etwas geringere Ausbeute wegen grösserer Löslichkeit der Krystalle in der ammoniakreicheren Lösung; ein geringerer Ammoniakgehalt dagegen schliesst die Gefahr in sich, dass sich mit den Krystallen etwas basische Kupferverbindungen ausscheiden.

gesättigt, im Falle man nicht sicher ist, dass die Flüssigkeit mit Dicyandiamid gesättigt ist, auch von letzterem noch etwas beigefügt, und die klare Flüssigkeit wie oben behandelt.

Die Mutterlaugen von solchen zweiten Darstellungen habe ich, meist vereinigt wiederum in der beschriebenen Weise verarbeitet, dabei jedoch gerade in den zwei auf annähernde Bestimmung der Ausbeute gerichteten Versuchen, wie ich glaube in Folge äusserer Zufälligkeiten kein Resultat mehr erhalten. In anderen Fällen, wo ich mit etwas grösseren Mengen manipulirte, auf eine Mengenbestimmung jedoch nicht ausging, ist mir jenes gelungen, so dass die hier angeführten Zahlen das Minimum der Ausbeute ausdrücken dürften.

Aus 2·5 Grm. Dicyandiamid erhalten an rothen Krystallen 0·85 Grm.
„ 3·5 „ „ „ „ „ „ 1·28 „
Aus 6 Grm. also 2·13 Grm.
Die Mutterlauge beider Portionen vereint, lieferte noch 1·89 „
Aus den 6 Grm. Dicyandiamid wurde also erhalten = 4·02 Grm. gleich 67% vom Gewicht des verwendeten Dicyandiamids.

Dies ist ohne Zweifel das Minimum der Ausbeute; ich habe bei andern Darstellungen meiner Schätzung nach sicher mehr erhalten, ganz abgesehen davon, dass in den angeführten Fällen eine fortgesetzte Verarbeitung der Mutterlaugen nicht stattfand und auch beim Einengen dieser letzteren in nicht ganz unerheblicher Menge sich ausscheidenden Krystalle bei der approximativen Bestimmung der Ausbeute keine Rücksicht genommen wurde. Im Falle aber, wo es sich um Darstellung der Base, respective von Salzen derselben handelte, liess sich dieser Rest natürlich leicht verwerthen.

Die Krystalle verändern sich an der Luft und im Vacuum über Schwefelsäure nicht.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 2·6322 Grm. Krystalle im Trockenkasten mehrere Tage lang täglich mehrere Stunden auf 105° C. erwärmt bis constantes Gewicht eingetreten war, verloren 0·3416 Grm. Wasser.

II. 2·3652 Grm. Krystalle ebenso behandelt, verlor. 0·3130 Grm. Wasser.

III. 2·6025 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·4523 Grm. Kupferoxyd.

IV. 2·0586 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·5793 Grm. Kupferoxyd.

V. 2·6025 Grm. getrocknete Substanz gaben 1·6645 Grm. Baryumsulfat.

VI. 2·0586 Grm. getrocknete Substanz gaben 1·3106 Grm. Baryumsulfat.

VII. 0·2144 Grm. getrocknete Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, gaben 0·1071 Grm. Kohlensäure und 0·0787 Grm. Wasser.

VIII. 0·3088 Grm. getrocknete Substanz ebenso verbrannt gaben 0·1549 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.

IX. 0·2345 Grm. getrocknete Substanz ebenso gaben 0·1174 Grm. Kohlensäure und 0·0861 Grm. Wasser.

X. 0·0705 Grm. getrocknete Substanz nach einem modificirten Dumas'schen Verfahren[1] verbrannt gaben 24·5 CC. Stickstoff bei 21·2° C. und 744 Mm. Quecksilberdruck.

XI. 0·1532 Grm. getrocknete Substanz ebenso verbrannt, gaben 53 CC. Stickstoff bei 20·3° C. und 746 Mm. Quecksilberdruck.

Die Deutung der analytischen Resultate wurde schon durch die Art der Entstehung des Körpers, sowie sein eigenthümliches Verhalten insbesondere auch zu Reagentien, wie oben angegeben, erleichtert. Es war schon a priori die Vermuthung auf eine dem Bicyanbiamidin oder dem Guanidin nahestehende Verbindung gelenkt. Die für Cu und SO_4 gefundenen Zahlen entsprechen sehr annäherungsweise der Zusammensetzung $CuSO_4$ (1:1·5).

Es war die Möglichkeit vorhanden, durch Abzug ihrer Summen vom Ganzen und Berechnung der übrigen Bestandtheile auf Procente schon auf die empirische Formel der reinen Base zu kommen. In der That ergab dann die Division der erhaltenen Zahlen durch

[1] Die Verbrennungen wurden mit den im Laboratorium des Herrn Professor Ludwig eingeführten Modificationen ausgeführt. Vor die vorderste Kupferschichte kommt noch etwas Kupferoxyd, um der Misere des Zinkgehaltes im käuflichen Kupfer und damit der Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd vorzubeugen. Der zum Auffangen des Gases benützte Apparat ist ebenfalls ein eigenthümlicher, von Herrn Professor Ludwig angegebener, mit dem sich ungemein bequem arbeiten lässt.

die entsprechenden Atomgewichte die Formel $C_2N_5H_7$, d. i. die Formel eines Körpers der zu dem Guanidin in demselben Verhältnisse stünde, wie das Biuret zum Harnstoff, und dessen Existenz zuerst von B. Rathke in einer kürzlich erschienenen interessanten Arbeit gründlich dargethan und über jeden Zweifel sichergestellt wurde, nachdem dieser Autor den genannten Körper in minimalen Mengen als Nebenproduct beim Digeriren eines Gemisches von Schwefelharnstoff und sulfocyansaurem Guanidin mit Phosphorchlorid oder mit Brom erhalten und durch ein mühsames Verfahren isolirt hatte.

Rathke ist der Meinung, dass dabei die Entstehung von Biguanid auf Vereinigung gleicher Moleküle Guanidin und Cyanamid beruhe.[1]

Die Berechnung der Formel der vorliegenden Substanz ergibt

$$C_4N_{10}H_{14}CuSO_4 + 3H_2O.$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Übereinstimmung der bei den Analysen erhaltenen Zahlen mit den berechneten.

Berechnet für $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4$	Gefunden			
	I	II	III	Mittel
SO_4 . . . . 26·56	26·33	26·23	—	26·28
Cu . . . . 17·54	17·34	17·77	—	17·66
C . . . . . 13·28	13·62	13·67	13·65	13·65
H . . . . . 3·87	4·07	3·93	4·08	4·03
N . . . . . 38·74	38·67	38·77	—	38·72

Krystallwasser berechnet für $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4+3H_2O$	Gefunden		
	I	II	Mittel
13%	12·98	13·23	13·10

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XII, 776. Rathke isolirte im Wesentlichen das Biguanid als Sulfat der kupferhaltigen Base und stellte aus diesem zunächst das Sulfat, und aus letzterem durch Wechselzersetzung mit den entsprechenden Barytsalzen das Chlorhydrat und das Nitrat dar. Zur Darstellung der kupferhaltigen Base kochte er eines ihrer Salze mit Wasser und Natronlauge. Die mitgetheilten Analysen des Sulfats, des Platindoppelsalzes und der Kupferbase beweisen die Richtigkeit der gezogenen Schlüsse.

Es wäre dies das Sulfat eines Biguanidkupfers etwa von der Constitution

$$(C_2N_5H_6\,Cu\,C_2N_5H_6).SO_4H_2.$$

Die für diese Formel berechneten Zahlen stimmen, wie obige Zusammenstellung zeigt, hinlänglich mit den gefundenen. Die Annahme fand zunächst ihre Unterstützung durch die Analyse des Sulfates.

Wird Biguanidkupfersulfat in einem möglichst geringen Uberschuss verdünnter Schwefelsäure gelöst, einige Zeit stehen gelassen, eventuell im Vacuum über Schwefelsäure, so scheiden sich gut ausgebildete wasserhelle Rhomboëder aus.

Dieselben wurden abgepresst, umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet. 0·6730 Grm. Substanz lieferten 0·7934 Baryumsulfat.

Für $C_2N_5H_7 . SO_4H_2$ berechnet	Gefunden
SO_4 . . . . . 48·24%	48·44

Die Analyse anderer aus dem Biguanidinkupfersulfat in naheliegender Weise dargestellten Salze habe ich unterlassen, nachdem ich mittlerweile einen weit einfacheren Weg zur Darstellung sehr reiner Präparate kennen gelernt hatte und den exacten Beweis für die obige Annahme bezüglich der Natur des vorliegenden Körpers im Folgenden leicht zu erbringen hoffe.

Nach den gemachten Erfahrungen lag nämlich die Idee nahe, das Biguanid, respective das einfachste Derivat desselben, das Biguanidkupfer selbst darzustellen, indem man ihm die günstigsten Bedingungen seiner Bildung darbot; und diese sind eben: Einwirkung des Ammoniak unter höherem Druck und höherer Temperatur und die Gelegenheit zur Entstehung des Kupfersubstitutionsproductes. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung und die Darstellung des Biguanidkupfers geschah in folgender Weise durch

Einwirkung ammoniakalischer Lösung von Kupferoxyd auf Dicyandiamid.

Auch hiebei wird Ammoniakflüssigkeit von mindestens 19% Gehalt mit sorgfältig gereinigtem Kupferoxydhydrat und sodann mit Dicyandiamid gesättigt. Auch hier werden zweckmässig die

letzten Schwefelspuren durch ammoniakalische Lösung von Kupferhydroxyd entfernt. Es genügt 8—10stündiges Erhitzen.

Aus der zunächst entstehenden, tief violetten Flüssigkeit scheidet sich bei langsamem Abkühlen das Biguanidkupfer in grossen flachen Prismen aus.

Nach Abgiessen der Flüssigkeit werden die Krystalle einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, wobei anfangs ein nicht ganz unerheblicher Theil in Lösung übergeht durch Vermittelung des Ammoniaks, obwohl das Biguanidkupfer in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Dieser Theil scheidet sich aus dem Waschwasser bald wieder aus. Ich habe ihn bei Bestimmung der Ausbeute, da er ebenfalls ganz rein ist, mit berücksichtigt.

Die Mutterlaugen wurden wieder in derselben Weise verarbeitet wie beim Biguanidkupfersulfat, so lange als ihre Menge es rentabel erscheinen lässt. Ich habe so bei zwei Versuchen erhalten:

Aus 3 Grm. Dicyandiamid	1·93	Biguanidkupfer
„ 2 „ „	1·40	„
„ den vereinigten Mutterlaugen noch	1·18	„

Im Ganzen also aus 5 Grm. Dicyandiamid 4·51 Grm. Biguanidkupfer (gleich 90% vom Gewicht des verwendeten Dicyandiamid). Eine nochmalige Verarbeitung der Mutterlaugen wurde bei diesem Versuche durch Zerspringen des Rohres vereitelt, doch ist sie mir in anderen Fällen, wo ich die Mutterlaugen aus mehreren Darstellungen in etwas grösserer Menge angesammelt hatte, gelungen.

Ohne Zweifel liegt die Grenze für Ausnützung des Dicyandiamids nur in dem Verhältnisse der ursprünglich dazu bestimmten Menge zu dem in der letzten Mutterlauge enthaltenen Reste.

Jedenfalls zeigen diese approximativen Bestimmungen, dass die Ausbeute eine gute, und schon die ersten Darstellungen noch weit ergiebiger sind, als bei dem Biguanidkupfersulfat.

Da die Krystalle in heissem Wasser ziemlich löslich sind, so können sie aus diesem umkrystallisirt werden und fallen beim Erkalten in Form von feinen Nadeln aus, ganz wie das Biguanidkupfersulfat. Ein Umkrystallisiren ist aber unnöthig, da schon das einfache Waschen mit Wasser ein Präparat von grosser Reinheit liefert.

Die Krystalle wurden über Chlorcalcium auf constantes Gewicht gebracht und bei einer Temperatur von einigen Graden über 100 getrocknet. Die Analyse gab folgende Daten:

I. 1·385 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·1745 Grm. Wasser.

II. 0·2850 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·1895 Grm. Kohlensäure, und 0·1203 Grm. Wasser.

III. 0·3280 Grm. „ „ 0·2190 Grm. Kohlensäure, und 0·1392 Grm. Wasser.

IV. Durch Zurückwägen des Schiffchens erhalten 0·0967 Grm. Kupferoxyd.

V. „ 0·0844 Grm. „

VI. 0·0977 Grm. getrocknete Substanz gaben 47 CC. Stickstoff bei 21° C. Temperatur und 748 Mm. Quecksilberdruck.

Das Verhältniss der gefundenen Zahlen mit den berechneten ist:

Berechnet für $C_2N_5H_6cu$		Gefunden		
		I	II	Mittel
C	18·22	18·1	18·23	18·17
N	53·15	—	—	53·86
H	4·56	4·7	4·72	4·71
Cu	24·00	23·65	23·54	23·6

Krystallwasser berechnet für $C_2N_5H_6cu + H_2O$	Gefunden
12·04%	12·6%

Aus diesem Biguanidkupfer wurden in einfacher Weise durch die betreffende Säure und Schwefelwasserstoff die verschiedenen Salze dargestellt und davon analysirt:

Das Chlorhydrat:

0·9137 Grm. Subst. bei 100° C. getrockn., gab. 1·5008 Grm. Chlorsilber.

Für $C_2N_5H_7 . 2HCl$ berechnet.	Gefunden
Cl = 40·8%	40·63%

Das Sulfat (über Chlorcalcium bis zu constantem Gewicht aufbewahrt):

0·9097 Grm. Subst. gab. bei 100° C. getrockn. 0·0753 Grm. Wasser.

Krystallwasser berechnet für $C_2N_5H_7 . SO_4H_2 + H_2O$	Gefunden
$H_2O = 8·3\%$	$8·27\%$

0·8338 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·9792 Grm. Baryumsulfat.

Für $C_2N_5H_7 . SO_4H_2$ berechnet	Gefunden
$SO_4 = 48·38\%$	$48·24\%$

Das Platindoppelsalz (über Chlorcalcium aufbewahrt): 0·4109 Grm. verloren bei 100° C. = 0·0279 Grm. Wasser.

Berechnet für $C_2N_5H_7 . 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden
$6·55\%$	$6·79\%$

0·3830 Grm. getrockn. Subst. gaben = 0·1469 Grm. Platin.

Für $C_2N_5H_7 . 2HCl + PtCl_4$ berechnet	Gefunden
$Pt = 38·44\%$	$38·37\%$

Wird das in heissem Wasser gelöste oder suspendirte Biguanidkupfer mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so wird Schwefelwasserstoff aufgenommen. Diese Verbindung krystallisirt weit weniger leicht als die übrigen.

Hiemit glaube ich die mir gestellte Aufgabe erledigt, und den Nachweis erbracht zu haben:

1. Dass durch Einwirkung von ammoniakalischer Lösung von Kupferoxyd auf Dicyandiamid Biguanid gebildet wird.

2. Dass die angegebene Methode sowohl in Bezug auf die Ausbeute als auch in Betreff der Abwesenheit störender Nebenreactionen in der That die Bezeichnung einer glatten Methode beanspruchen kann.

Der Bildungsvorgang des Biguanids selbst aus dem Dicyandiamid durch ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd liesse sich in einfachster Weise nach dem Schema auffassen:

$$C_2N_4H_4 + NH_3 = C_2N_5H_7$$

und so ein gutes Beispiel abgeben für die Entstehung einer complicirten Kohlenstoffverbindung aus relativ einfachen Factoren.

Ich habe diese Arbeit im Laboratorium des Herrn Professors Maly in Gratz begonnen, in dem des Herrn Professors Ludwig in Wien beendet.

Untersuchungen über das Pikrotoxin.

Von **L. Barth** und **M. Kretschy.**

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1880.)

Die Pikrotoxinanalysen älterer und neuerer Autoren gaben Zahlen, welche im Kohlenstoffe um mehr als 1 Proc., im Wasserstoffe um mehr als 0·5 Proc. von einander abweichen, ohne dass der Grund der mangelnden Übereinstimmung genau zu ermitteln gewesen wäre.

Den Analysen des Einen von uns,[1] welche zwischen C = 58·79, H = 5·55 und C = 60·25, H = 6·28 Procent schwankten und so die Angaben aller vorhergehenden Analytiker umspannten, folgten in neuerer Zeit die von Paternò und Oglialoro,[2] welche im Mittel C = 59·34, H = 5·94 Procent ergaben und die Aufstellung einer neuen Pikrotoxin-Formel $C_9H_{10}O_4$ zur Folge hatten. Diese Differenzen können nur einen objectiven, in der Substanz selbst liegenden Grund haben. Entweder war bald mehr, bald weniger eines verunreinigenden, schwer zu entfernenden Körpers vorhanden, was vermuthungsweise der Eine von uns schon ausgesprochen hatte (l. c.), oder aber dieser sogenannte, verunreinigende Körper war ein wesentlicher Bestandtheil, das sogenannte Pikrotoxin überhaupt keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von zwei oder mehreren, einander sehr ähnlichen, fast gleiche Lösungsverhältnisse zeigenden Substanzen. Eine dritte Annahme, nämlich dass beim Umkrystallisiren eine partielle Zersetzung eintrete, konnte man wohl füglich von vorne herein als ausgeschlossen betrachten, da die in Anwendung gebrachten Lösungsmittel die denkbar indifferentesten waren, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzol.

[1] Barth: „Über das Pikrotoxin;" Sitzgsber. d. k. Ak. d. Wiss. 1863, Band XLVIII. S. 25.

[2] Gazetta chim. Ital. 1876. ann. VI. pag. 531.

Zu einem genaueren Studium dieses merkwürdigen Körpers hatten wir uns nach und nach, im Verlaufe der Jahre eine ziemlich ansehnliche Menge Pikrotoxin (mehr als $^1/_2$ Kilogr.) selbst bereitet.

Einige Orientirungsanalysen überzeugten uns bald, dass auch bei unserem neuen Präparate dieselben Verhältnisse und Eigenthümlichkeiten vorlagen, die wir schon oben angeführt haben. War es ursprünglich unsere Absicht die näheren Verhältnisse des Pikrotoxins zu erforschen, und wo möglich eine Constitutionsformel für dasselbe aufzustellen, so mussten wir nach diesen Wahrnehmungen vorerst davon abstehen und es zunächst als unsere Aufgabe betrachten, zu untersuchen, wie man reines Pikrotoxin darstellen, oder ob man dasselbe durch systematische fractionirte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, in zwei oder mehrere Körper zerlegen könne. Unsere Versuche in dieser Richtung haben die letztere Annahme als die richtige bewiesen und der Mittheilung derselben gelten daher ausschliesslich die folgenden Abschnitte.

I. Fractionirte Krystallisation aus Wasser.

Das Pikrotoxin wurde partienweise in einer grossen Platinschale in kochendem Wasser gelöst, die Lösungen vereinigt und erkalten gelassen. Der zuerst auskrystallisirte Theil wurde als Fraction I abfiltrirt, die Mutterlauge gab nach dem Einengen eine Fraction II, weiters eine Fraction III, und eine schliesslich eintrocknende Mutterlauge IV. Die ersten beiden Ausscheidungen enthielten die Hauptmenge des Pikrotoxins, III war quantitativ schon sehr gering, IV betrug nur wenige Gramme. Von diesen Fractionen interessirten uns zunächst nur die in ihrer Löslichkeit am weitesten auseinander liegenden.

Unsere Aufgabe war, vorerst aus I durch fortgesetztes Umkrystallisiren die schwerst löslichen Antheile auszuscheiden, sodann uns Mutterlaugen vom Werthe der IV zu verschaffen.

Die Fraction I wurde wiederholt aus kochendem Wasser fractionirt, und die in grösseren Abständen erhaltenen Krystallisationen durch die Analyse geprüft. Wir erhielten so die Fractionen $I_2, I_3 \ldots, I_7$, wobei die kleinen Zahlen rechts unten angeben, wie oft I umkrystallisirt wurde. Mutterlaugen vom Werthe der IV gewannen wir aus den Mutterlaugen von I_2—I_6, und aus denen von II und III,

wovon namentlich die aus II erhaltenen noch sehr beträchtliche Mengen Substanz enthielten. Sie wurden gereinigt und lieferten dann Parallelreihen von Krystallisationen, die durch fortgesetztes Umkrystallisiren auf den Werth von Fractionen der ersten Reihe gebracht und dann mit diesen entsprechend vereinigt wurden. Aus den Mutterlaugen der vereinigten IV erhielten wir endlich V. Nachfolgende Tabelle soll das Gesagte übersichtlich erläutern:

Pikrotoxin.

I II III IV

I — — — — II — — — — III

I_2 und Mutterlaugen I_3 und Mutterlaugen I_4 und Mutterlaugen I_5 und Mutterlaugen I_6 und Mutterlaugen I_7 keine Mutterlaugen v. Werthe der IV.	II_1 und Mutterlaugen. II_2 und Mutterlaugen II_3 keine Mutterlaugen v. Werthe der IV.	III_1 und Mutterlaugen III_2 und Mutterlaugen III_3 keine Mutterlaugen v. Werthe der IV.
Mutterlaugen von I_2 bis I_6 vereinigt gaben Krystallisationen: $I\alpha$; $I\beta$; $I\gamma$; $I\delta$[1]	Mutterlaugen von II_1, II_2 vereinigt, gaben Krystallisationen: $II\alpha$; $II\beta$; $II\gamma$; $II\delta$[1]	Mutterlaugen von III_1, III_2 vereinigt gaben Krystallisationen: $III\alpha$; $III\beta$; $III\gamma$; $III\delta$[1]
[1] Dieses gleich IV und damit vereinigt.	[1] $II\delta$ = IV und damit vereinigt.	[1] $III\delta$=IV und mit diesem vereinigt.

IV (stets durch Eindampfen der betreffenden Mutterlaugen erhalten, enthielt die ursprüngliche IV und $I\delta$, $II\delta$, $III\delta$)

IV_1 und Mutterlaugen
IV_2 und Mutterlaugen

Mutterlaugen von IV_1 und IV_2 vereinigt, gaben:

V.

Dem äusseren Ansehen nach unterscheidet sich I weder von I_7, noch von II, II_1, III, III_1 etc., ja selbst kaum von V. Der Schmelzpunkt aller Fractionen lag nahe an 200°, und schmelzend bräunten sie sich; es blieb also zur genauen Orientirung nur die Analyse übrig, deren Hauptergebnisse hier folgen sollen.

Eine Probeverbrennung, welche mit einer anscheinend tadellos schönen Partie unseres Pikrotoxins vor dessen Fractioniren ausgeführt wurde, ergab:

1. Substanz = 0·2993 Gr., CO_2 = 0·6417 Gr., H_2O = 0·1525 Gr. % C = 58·47, % H = 5·66.

Analysen von fractionirtem Pikrotoxin.

a) der Fraction I.

2. I_2. Substanz = 0·3017 Gr., CO_2 = 0·6642 Gr., H_2O = 0·1516 Gr., % C = 60·04, % H = 5·58.

3. I_2. (jener Antheil von I_2, welcher bereits auf dem Filter beim Filtriren auskrystallisirte).

Substanz = 0·3269 Gr., CO_2 = 0·7178 Gr., H_2O = 0·1644 Gr., % C = 59·88, % H = 5·58.

4. I_3. Substanz = 0·3174 Gr., CO_2 = 0·6979 Gr., H_2O = 0·1590 Gr., % C = 59·96, % H = 5·56.

5. I_5. Substanz = 0·3364 Gr., CO_2 = 0·7436 Gr., H_2O = 0·1702 Gr., % C = 60·28, % H = 5·62.

6. I_7. Substanz = 0·3289 Gr., CO_2 = 0·7228 Gr., H_2O = 0·1675 Gr., % C = 59·93, % H = 5·65.

7. I_7. Substanz = 0·3102 Gr., CO_2 = 0·6814 Gr., H_2O = 0·1531 Gr., % C = 59·90, % H = 5·48.

8. Mutterlauge von I_7, zweimal umkrystallisirt: Substanz = 0·3034 Gr., CO_2 = 0·6693 Gr., H_2O = 0·1449 Gr., % C = 60·13, % H = 5·30.

b) Der Fraction II.

9. II_1. Substanz = 0·3215 Gr., CO_2 = 0·7031 Gr., H_2O = 0·1633 Gr., % C = 59·64, % H = 5·64.

10. II_2. Substanz = 0·2809 Gr., CO_2 = 0·620 Gr., H_2O = 0·1414 Gr., % C = 60·19, % H = 5·59.

11. Die Mutterlauge von II_2, zweimal umkrystallisirt: Substanz = 0·3219 Gr., CO_2 = 0·7094 Gr., H_2O = 0·1553 Gr., % C = 60·10, % H = 5·36.

c) Der Fraction III.

12. III_1. Substanz = 0·3471 Gr., CO_2 = 0·7492 Gr., H_2O = 0·1768 Gr., % C = 58·86, % H = 5·65.

13. III_2. Substanz = 0·3218 Gr., CO_2 = 0·7014 Gr., H_2O = 0·1606 Gr., % C = 59·44, % H = 5·54.

d) der Fraction IV.

14. IV_1. Substanz = 0·2928 Gr., CO_2 = 0·6281 Gr., H_2O = 0·1443 Gr., % C = 58·50, % H = 5·47.

15. IV_1. Substanz = 0·2968 Gr., CO_2 = 0·636 Gr., H_2O = 0·1491 Gr., % C = 58·44, % H = 5·58.

16. IV_2. Substanz = 0·3338 Gr., CO_2 = 0·7209 Gr., H_2O = 0·1665 Gr., % C = 58·90, % H = 5·54.

e) Der Fraction V.

17. V. Substanz = 0·3225 Gr., CO_2 = 0·6732 Gr., H_2O = 0·163 Gr., % C = 56·93, % H = 5.61.[1]

Zusammenstellung der gefundenen Werthe auf 100 berechnet:

Pikrotoxin vor dem Fractioniren:

1. C = 58·47
   H = 5·66

Pikrotoxin fractionirt: A.

	I_2	I_2	I_3	I_5	I_7		Mutterlauge v. I_7
	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C =	60·04	59·88	59·96	60·28	59·93	59·90	60·13
H =	5·58	5·58	5·56	5·62	5·65	5·48	5·30

[1] Das zu den vorstehenden Analysen verwendete Pikrotoxin war bei 100° C. getrocknet.

	II_1	II_2	Muttr.-lauge von II_2	III_1	III_2	IV_1	IV_1	IV_2	V
	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
C =	59·64	60·19	60·10	58·86	59·44	58·50	58·44	58.90	56·93
H =	5·64	5·59	5·30	5·65	5·54	5·47	5·58	5·54	5·61

Die Analysen der Fractionen aus Wasser weisen, wie die Tabelle A vorführt, mit Sicherheit eine obere Grenze im Kohlenstoff mit rund 60·0% im Mittel, und eine untere mit 56·9%. Innerhalb dieser Grenzen wurde keine Fraction angetroffen, die, wenn fractionirt, Bestand behielt, sondern jede rückte mit ihren entsprechenden Fractionstheilen unleugbar nach beiden Grenzen.

Hiemit war Wasser als Trennungsmittel ausgeprüft. Was wir erreicht hatten, war, auf zwei weitabstehende Körper im Pikrotoxin aufmerksam geworden zu sein, von denen der eine, der mit C = 60·0% sich völlig beständig gegen jedes weitere Krystallisiren aus Wasser erwies. Ein geringer Erfolg, da von der Fraction C = 56·9% äussert wenig vorhanden war und die Fraction C = 60·0% schon beim ersten Versuch, ihre Formel durch ein Acetylproduct zu controliren, Zahlen gab, welche in keine Beziehung mit einem solchen zu bringen waren.

Wir verwertheten die bisher erhaltenen Endfractionen (I_7 und V), um ihr Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel zu studiren und prüften als solche: Alkohol, Aether, Aceton, Petroleumäther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol.

Gegen die erstgenannten fünf zeigte die 60er und die 56er Fraction keine brauchbaren Lösungsverschiedenheiten; in Schwefelkohlenstoff lösten sich beide schwer, dagegen versprachen Chloroform und die drei zuletzt genannten Lösungsmittel einigen Erfolg.

Chloroform löst die 60er Fraction schon in der Kälte beim Schütteln, die 56er Fraction auch nach anhaltendem Schütteln nur ganz wenig. Benzol, Toluol, Xylol lösen in der Kochhitze die

60er Fraction, die 56er fast gar nicht. Die Lösungen lassen beim Erkalten eine nadelförmige Krystallisation ausfallen, Xylol und Toluol sogleich, Benzol etwas später.

Zunächst vertrauten wir dem Chloroform, und erwarteten, es werde etwa die, die höheren Fractionen verunreinigenden Antheile der 56er Fraction abscheiden; aber das traf nicht zu, wahrscheinlich weil die relativen Gewichtsmengen das Lösungsverhältniss allzusehr verschieben. Dagegen gab ein Krystallisationsversuch mittelst Benzol, ausgeführt an einer der bisher best definirten Fractionen I_7, ein so überraschendes Resultat, dass wir beschlossen, unser gesammtes Pikrotoxin nun mit Benzol zu behandeln. Für die Wahl des Benzols zum Versuch entschieden der bequemer gelegene Siedepunkt und Billigkeitsrücksichten.

Krystallisationen aus siedendem Benzol, beziehungsweise aus siedendem Benzol und Wasser.

Wir lösten partienweise unser gesammtes Pikrotoxin, natürlich in den entsprechenden Fractionen, wobei nur diejenigen, welche fast gleiche Zahlen ergeben hatten, vereinigt wurden, in siedendem Benzol. Das erkaltende Benzol scheidet einen Theil des gelösten Pikrotoxins aus in Form kurzer, dünner Nadeln, den anderen behält es in Lösung. Wir bezeichnen den ersteren, als den schwer löslichen mit Σ, den zweiten, leichter löslichen mit Λ. Wir schieden also unser gesammtes Pikrotoxin neuerdings in zwei Reihen. Die Λ Fractionen wurden durch Abdestilliren des Benzols gewonnen. Beide Fractionsreihen wurden wieder aus Wasser umkrystallisirt und dann erst zur Analyse verwendet, was durchgehends gilt, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich angemerkt ist.

Die Vorsicht gebot, die im Verlauf der Benzolauskochung gewonnenen Σ und Λ Antheile jeder Gruppe in gewissen Abständen getrennt zu sammeln und zu untersuchen. Um also eine, wenn auch willkürliche Norm zu haben, wurden Abstände fixirt; so etwa, dass nach ungefähr je 7 Kilogr. Benzolaufwand und circa $1^1/_2$ Stunden Kochzeit dieses vom ungelösten Pikrotoxin siedend abgegossen und der Rückstand neuerdings mit 7 Kilogr. Benzol in gleicher Weise behandelt wurde u. s. f. Solcher Fractionen gab

jede Wasser-Gruppe in der Regel 2—6, d. i. 2 bis 6 Σ und 2 bis 6 Λ Fractionen.[1]

Da ferner jede Σ und Λ Fraction schon zur bequemeren Entfernung des hartnäckig anhaftenden Benzols wieder aus Wasser auskrystallisirt wurde und (im späteren Verlaufe der Arbeit wenigstens) in der Regel so aus Wasser fractionirt wurde, dass die beim Erkalten auf 50° C. sich ausscheidenden Theile von denen, welche erst in der Kälte oder gar erst beim Einengen ausfielen, getrennt gesammelt wurden, so musste wenigstens jede Σ Fraction im Stande sein, neue Reihen aus Wasser zu entwickeln.[2]

Die Λ Fractionen entwickeln geringere Reihen, denn sie krystallisiren spät und dann gleich zum grössten Theile aus.

Der Verständlichkeit und Kürze halber lassen wir vor jeder weiteren Bemerkung eine Zusammenstellung der analytischen Werthe vorangehen, in welche die einzelnen Gruppen durch die Benzolbehandlung aufgelöst wurden.

Die Tabelle B gibt das Ergebniss der Benzolauskochung von Hauptgruppen, welche durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Wasser erhalten worden waren. Siehe Tabelle A und zwar:

a) Von I_7, der ersten, nach siebenmaligen Umkrystallisiren beständig gebliebenen Fraction aus H_2O.
b) Von der Mutterlauge der I_7.
c) Von II_1.
d) Von vereinigten Fractionsreihen im Werthe der III und IV.
e) Von V.

---

[1] Ihre Reihe sei mit römischen Ziffern, als Stellenzeigern bezeichnet: Σ_I, Σ_{II} . . . . . Λ_I, Λ_{II} . . . . .

Die willkürlichen Abstände wurden fixirt wegen Mangel an Gefässen und Benzol. Natürlich waren im Allgemeinen die ersten Fractionen reicher an Λ, die letzteren an Σ.

Der Benzolverbrauch betrug im Ganzen circa 160 Kilogr.; die Benzolfractionirungen allein nahmen über zwei Monate Zeit in Anspruch.

[2] Sie werden bezeichnet, indem dem römischen Stellenzeiger ein w_1, w_2, w_3 beigesetzt wird. So bedeutet z. B. $\Sigma_{II}w_1$ das im zweiten Kochintervalle von 7 Kilogr. Benzol aufgenommene, beim Erkalten auskrystallisirte Pikrotoxin, aus Wasser umkrystallisirt, und davon erste Fraction. Steht bloss Σ_{II}, so ist immer auch w gemeint.

18. zu *a*). Σ_{II}. Substanz = 0·2590 Gr., CO_2 = 0·5452 Gr., H_2O = 0·1334 Gr., % C = 57·40, % H = 5·72.

Die Krystalle hielten Krystallwasser, das sie zum Theil bereits an der Luft, vollständig aber bei 100° C getrocknet, verlieren.

19. A_I. Substanz = 0·2897 Gr., CO_2 = 0·6441 Gr., H_2O = 0·1418 Gr., % C = 60·63, % H = 5·44.

20. zu *b*). Σ_I. Substanz = 0·3157 Gr., CO_2 = 0·680 Gr., H_2O = 0·1521 Gr., % C = 58·74, % H = 5·34.

21. A_I. Substanz = 0·3103 Gr., CO_2 = 0·7006 Gr., H_2O = 0·1531 Gr., % C = 61·57, % H = 5·48.

Die Krystalle hielten Krystallwasser, das sie bei 100° C. abgaben.

22. zu *c*). Σ_{II}. Substanz = 0·3018 Gr., CO_2 = 0·640 Gr., H_2O = 0·1633 Gr., % C = 57·83, % H = 6·01.

23. Σ_V. Substanz = 0·3082 Gr., CO_2 = 0·6507 Gr., H_2O = 0·1658 Gr., % C = 57·58, % H = 5·97.

24. A_I. Lufttrockene Substanz = 0·3253 Gr., bei 100° getrocknet = 0·3048 Gr., Wasserverlust = 0·0205, % C = 6·30. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·673 Gr., H_2O = 0·1522 Gr., % C = 60·27, % H = 5·55.

25. A_V. Substanz = 0·2942 Gr., CO_2 = 0·6425 Gr., H_2O = 0·1506 Gr., % C = 59·56, % H = 5·68.

26. zu *d*). Σ_{II}. Substanz = 0·2821 Gr., CO_2 = 0·5995 Gr., H_2O = 0·145 Gr., % C = 57·95, % H = 5·71.

27. A_I. Lufttrockene Substanz = 0·307 Gr., bei 100° getrocknete Substanz = 0·2932 Gr., Wasserverlust = 0·0138, % = 4·49; die bei 100° C. getrocknete Substanz verbrannt: CO_2 = 0·6654 Gr., H_2O = 0·146 Gr., % C = 61·89 Gr., % H = 5·53 Gr.

28. A_{III}. Lufttrockene Substanz = 0·3168 Gr., getrocknet bei 100° = 0·3056 Gr., Wasserverlust = 0·0112 Gr., % = 3·53.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·6756 Gr., H_2O = 0·1572 Gr., % C = 60·29, % H = 5·71.

29. Σ_{IW_1}. Substanz = 0·3088 Gr., CO_2 = 0·6736 Gr., H_2O = 0·1572 Gr., % C = 59·49, % H = 5·65.

30. Σ_{II}. Substanz = 0·3426 Gr., CO_2 = 0·7354 Gr., H_2O = 0·1768 Gr., % C = 58·54, % H = 5·73.

31. Λ_I. Lufttrockene Substanz = 0·3322 Gr., getrocknet bei 100° = 0·3092 Gr., Wasserverlust = 0·0230 Gr., % = 6·92.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·700 Gr., H_2O = 0·1546 Gr., % C = 61·74, % H = 5·55.

32. Σ_{II}. Lufttrockene Substanz = 0·3122 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2811 Gr., Wasserverlust = 0·0311 Gr., % = 9·96.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·5938 Gr., H_2O = 0·145 Gr., % C = 57·61, % H = 5·73.

33. Λ_I. Die lufttrockene Substanz enthielt Krystallwasser; getrocknet bei 100° gaben 0·268 Gr.: CO_2 = 0·5977 Gr., H_2O = 0·1304 Gr., % C = 60·82, % H = 5·40.

34. Σ_X.[1] Substanz = 0·2890 Gr., CO_2 = 0·6042 Gr., H_2O = 0·1502 Gr., % C = 57·01, % H = 5·77.

35. zu *e*). Σ_{II}. Lufttrockene Substanz = 0·3344 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2812; Trockenverlust = 0·0532 Gr. = % 15·90.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·5923 Gr., H_2O = 0·1475 Gr., % C = 57·44, % H = 5·82.

36. Λ_{W_1}. Lufttrockene Substanz = 0·3106 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2854 Gr., Wasserverlust = 0·0252 Gr. = % 8·11.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·6174 Gr., H_2O = 0·1452 Gr., % C = 58·99, % H = 5·65.

37. Λ_{W_2}. Lufttrockene Substanz = 0·2249 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2138 Gr., Wasserverlust = 0·0111 Gr. = % 4·93.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·4587 Gr., H_2O = 0·1096 Gr., % C = 58·51, % H = 5·69.

38. Σ_X.[1] Die Krystalle, welche H_2O enthielten, gaben bei 120° getrocknet: Substanz = 0·2987 Gr., CO_2 = 0·6147 Gr., H_2O = 0·1625 Gr., % C = 56·12, % H = 6·04.

[1] In Benzol nicht zusammenbackendes, schier unlösliches Pulver.

Tabelle B.

a) I_7	*b)* Mutterlauge von I_7	*c)* Fractionen vom Werthe der II	*d)* Fractionen vom Werthe der III und IV	*e)* V
Analysen: Nr. 18, 19	Analysen: Nr. 20, 21	Analysen: Nr. 22, 23, 24, 25	Analysen: Nr. 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34	Analysen: Nr. 35, 36, 37, 38
18. Σ_{II}. C = % 57·40 H = % 5·72	20. Σ_{I}. C = % 58·74 H = % 5·34	22. Σ_{II}. C = % 57·83 H = % 6·01	26. Σ_{II}. C = % 57·95, H = % 5·71	35. Σ_{II}. C = % 57·44 H = % 5·82
19. A_{I}. C = % 60·63 H = % 5·44	21. A_{I}. C = % 61·57 H = % 5·48	23. Σ_{V}. C = % 57·58 H = % 5·97	27. A_{I}. C = % 61·89, H = % 5·53	36. A_{w}. C = % 58·99 H = % 5·65
		24. A_{I}. C = % 60·27 H = % 5·55	28. A_{III}. C = % 60·29, H = % 5·71	37. A_{2w}. C = % 58·51 H = % 5·69
		25. A_{V}. C = % 59·56 H = % 5·68	29. $\Sigma_{I_1 w}$. C = % 59·49, H = % 5·65	38. Σ_{X}. C = % 56·12 H = % 6·04
			30. Σ_{II}. C = % 58·54, H = % 5·73	
			31. A_{I}. C = % 61·74, H = % 5·55	
			32. Σ_{II}. C = % 57·61, H = % 5·73	
			33. A_{I}. C = % 60·82, H = % 5·40	
			34. Σ_{X}. C = % 57·01, H = % 5·77	

Das Benzol hatte also gleich im ersten Angriff die verschiedensten Gruppen in weit abstehende Componenten zerlegt, welche allenthalben, wie verschieden auch ihre Abstammung war, in ihren correspondirenden Antheilen auffällig übereinstimmten. Am seltsamsten verhielten sich die Fractionen I_7 und V. (Tabelle B.)

I_7, jene Fraction, welche siebenmal hinter einander beim Umkrystallisiren aus Wasser constant geblieben war, und bei der Analyse stets C = 60·0% gegeben hatte, theilte sich jetzt mit Leichtigkeit in eine Fraction C = 57·4% und in eine andere C = 60·6%; weiter entpuppt sich die an der anderen Grenze der Löslichkeit (in Wasser) stehende V als eine Krystallwasser führende Fraction C = 58·5%[1], als eine C = 56·1% und endlich als eine, schon dem äusseren Ansehen nach, mit der Σ Fraction von I_7 identische Substanz, welche Annahme durch die Analyse bestätigt wurde. Die Krystallisation aus Benzol und Wasser hatte das Pikrotoxin in den Λ und Σ Fractionen auch morphologisch in zwei grosse, schon dem blossen Ansehen nach gut unterscheidbare Gruppen getrennt. An den Grenzen jeder Gruppe fanden sich natürlich Übergänge, aber innerhalb der Grenzen behaupteten alle Σ und Λ Fractionen ihren gesonderten Charakter. Die Σ Fractionen krystallisiren in Nadeln; kommen die Krystalle aus heisser, concentrirter Lösung, so erstarrt dieselbe zu einem Filze kurzer, überaus feiner Nadeln; kommen sie aus einer kalten, verdünnteren Lösung, so sind sie platt gedrückt, von rhombischem Habitus. Bei den Λ Fractionen fehlt die Haarform fast ganz, dagegen treten meist massivere Krystalle auf, anscheinend auch von rhombischem Charakter, Blättchen, gut ausgebildete, kurze Prismen mit Brillantglanz, oder auch dickere, gerippte Stengel, alle sehr spröd.

Überblickt man die neu gewonnenen analytischen Ergebnisse, die in Tabelle B zusammengestellt sind, so fällt zunächst auf, dass sowohl in der Σ als Λ Reihe immer gewisse Zahlen

---

[1] Eine wasserhältige Fraction C = 58·5% haben wir nur dies eine Mal erhalten. Ihr Aussehen war auch ganz hervorstechend und begegnete beim Fractioniren nie wieder: weisse seidenglänzende Fäden, über die ganze einen Liter haltende Schale ausgespannt, und so dicht, dass der Schaleninhalt bis auf den Boden davon erstarrt schien.

wiederkehren: in der Σ Reihe die Zahlen: 57·40, 57·44, 57·95, 57·57, 57·61, ferner 58·54, 58·74; in der Λ Reihe: 61·57, 61·74, 61·89, ferner 60·63, 60·27. (Die Λ Fraction 58·5 schliesst sich durch ihre ganz abweichende Krystallform vom Vergleich aus.) Man musste sich sagen, dass in der Σ Fraction 57·5 wahrscheinlich bereits ein Individuum vorliege, denn sie begegnete allenthalben bei der Analyse der Σ Fractionen, ja die mit 57·40 und 57·44 analysirten Krystalltheile stammten von den am entferntesten stehenden Fractionen aus Wasser, und gerade sie zeichneten sich durch bestimmte Ausprägung des prismatischen Charakters aus und führten beide, was hier zum erstenmal begegnete, Krystallwasser.

Ähnliche Erwägungen liessen uns auch in der Λ Fraction 61·5 ein Individuum vermuthen. Den Beweis für diese Vermuthung sind wir in der Lage, im Nachfolgenden zu erbringen.

Auflösung der Zwischenfractionen.

a) Der Λ Reihe.

Die Resultate, welche wir bisher durch Anwendung des Benzols gewonnen hatten, liessen die Hoffnung nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen, es werde dasselbe, mit Wasser als Lösungsmittel combinirt, wiederholt angewendet, endgiltige Trennungen ermöglichen, und dann auch messbare Krystallindividuen liefern. Es war ferner zu untersuchen, ob wir auf diesem Wege nicht vielleicht eine noch kohlenstoffreichere Verbindung als die mit 61·8% C. isoliren könnten.

Zur Probe wählten wir verschiedene Λ Fractionen der Reihe nach. Die Λ Fractionen lösen sich verhältnissmässig leicht in siedendem Benzol (16 Gr. in ungefähr 1 Kilogr.) Das erkaltete Benzol lässt nach mehreren Stunden dickere, in Rosetten zusammensitzende, 1—1½ Cm. lange Nadeln auskrystallisiren, welche getrocknet lebhaft an Glaswolle erinnern. Die Krystalle wurden mit Benzol gewaschen, abgepresst und dann aus Wasser umkrystallisirt.

Wir hatten also unsere Λ Fractionen abermals geschieden und zwar wieder in einer in Benzol muthmasslich schwerer und in einen leichter löslichen Theil; der erstere heisse Λ_σ, der letztere Λ_λ.

Der Λ_σ Theil. Seine Krystallisation aus Wasser hatte ein eigenartiges Gepräge; 1—$1^1/_2$ Mm. Dicke, mehrere Cm. lange, quer gerippte, überaus brüchige Stengel, welche unter dem Mikroskope sich als diagonal aneinander gereihte rhombische Krystalle darstellten; diese Stengel bildeten bei weitem die Hauptmasse; daneben fanden sich in wechselnder Menge gut ausgebildete, messbare, rhomboëderähnliche Krystalle und vierkantige, dünne Säulen mit schiefen Enden.

Der Λ_λ Theil zeigte nie jene quer gerippten Stengel, wohl aber rhombische Blättchen, häufig in ausgebildeten, messbaren Formen, und die vorhin erwähnten dünnen, 4kantigen Säulen (Spiesse).

Im Nachfolgenden seien zunächst unsere analytischen Resultate zusammengestellt.

Der neuerlichen Fractionirung unterworfen wurden folgende Partien:

1. Λ_I. (Analysirt: % C = 60·6. Tab. A.)
2. Λ_I. (Analysirt: % C = 61·89. Tab. A.)
3. Λ_I. (Analysirt: % C = 61·74 und % C = 61·57. Tab. B.)
4. Λ_I. (Analysirt: % C = 60·27. Tab. B.)
5. Λ_{II}. und Λ_{III}. (Nicht analysirt.)
6. Der Rest von Λ Fractionen, mit Ausnahme jener, welche schon dem Aussehen nach der Σ_I. Fraction sich näherten. (Nicht analysirt.)

39. Zu 1. Λ_σ. Eine Auslese prismatischer Nadeln mit ebener, brillant glänzender Oberfläche gab:

Luftrockene Substanz = 0·3127 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2938 Gr., Trockenverlust = 0·0189 = % 6·04. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·6714 Gr., H_2O = 0·1485 Gr., % C = 62·32, % H = 5·61.

40. Zu 1. Λ_λ. 0·2619 Gr. bei 100° getrockneter (krystallwasserfreier) Substanz, dünne, spitze Säulen gaben: CO_2 = 0·5839 Gr., H_2O = 0·1320 Gr., %C = 60·80, % H = 5·60.

41. Zu 2. Bloss aus siedendem Benzol krystallisirt: Substanz = 0·3075 Gr., CO_2 = 0·6860 Gr., H_2O = 0·1538 Gr., % C = 60·84, % H = 5·55.

42. Zu 3. Λ_σ. (Brüchige, quer gerippte Stengel).

Lufttrockene Substanz = 0·3720 Gr., bei 110° getrocknet = 0·3608 Gr., Trockenverlust = 0·0112 = % 3·01. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·8142 Gr., H_2O = 0·1778 Gr., % C = 61·54, % H = 5·47.

43. Zu 4. Λ_σ. Bloss aus siedendem Benzol krystallisirt. Substanz = 0·3019 Gr., CO_2 = 0·6755 Gr., H_2O = 0·1504 Gr., % C = 61·02, % H = 554.

Aus siedendem Benzol und aus Wasser krystallisirt (rhombische Nadeln mit schiefen Enden).

44. Λ_σ. Substanz bei 100° getrocknet = 0·2960 Gr.; CO_2 = 0·6672 Gr., H_2O = 0·1480 Gr., % C = 61·47, % H = 5·55.

45. Zu 5. Λ_σ. Lufttrockene Substanz = 0·3286 Gr., getrocknet bei 100° = 0·3094 Gr., Trockenverlust = 0·0192 Gr. = % 5·84. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·7026 Gr., H_2O = 0·1551 Gr., % C = 61·93, % H = 5·57.

46. Zu 6. Λ_σ. Substanz getrocknet bei 100° = 0·2847 Gr., CO_2 = 0·6408 Gr., H_2O = 0·1438 Gr., % C = 61·38, % H = 5·61.

47. Zu 6. Λ_λ. Substanz getrocknet bei 100° = 0·2849 Gr., CO_2 = 0·6485 Gr., H_2O = 0·1458 Gr., % C = 62·08; % H = 5·68.

Tabelle *C*.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	Vor der zweiten Benzolbehandlung analysirt mit % C.					
	60·6	61·89	61·74 und 61·57	60·27	—	—
	39.	41.	42.	43.	45.	46.
$\Lambda\sigma$	62·32	60·84	61·54	61·02 [1])	61·93	61·38
	5.61	5·55	5·47	5·54	5·57	5·61
				44.		
				61·47		
				5·55		
	40.					47.
$\Lambda\lambda$	60·80	—	—	—	—	62·08
	5·60	—	—	—	—	5.68

[1] Bloss aus siedendem Benzol krystallisirt.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, blieb der Erfolg unserer Methode weit hinter der Erwartung. Die Vermuthung, dass noch eine kohlenstoffreichere Verbindung, als die mit % C = 61·5 analysirte, anwesend sein werde, scheint wohl bestärkt durch die unter 39, 45, 47 angeführten Belege, wo Zahlen wie % C = 62·3, 61·92, 62·07 gefunden wurden, allein ihnen fehlt eine genügende Übereinstimmung und sie treten nur vereinzelt auf. Zudem sind die betreffenden Substanzmengen sehr klein, durch die Analyse schon beinahe erschöpft. Die unter 41 angeführte Analyse aus einem Krystallantheil, der vorher % C = 61·89 gezeigt hatte, nun aber % C = 60·84 ergab, war befremdlich, weil sie auf einer Veränderung des Körpers vom Gehalte % C = 61·8, die unter gewissen Umständen schon beim Umkrystallisiren eintreten konnte, beruhen musste. Es lag nämlich nicht etwa eine Scheidung der genannten Substanz in eine C ärmere (60·8%) und eine C reichere (etwa 62 oder 63 %) vor, denn die, nach Ausscheidung der mit % C = 60·8 analysirten Partie, weiter bis endlich zur Trockene eingeengten Mutterlaugen gaben nur Krystallisationen, die alle ebenfalls 60·5—60·8 % C zeigten. — Wir kommen auf diesen Punkt noch ausführlicher zurück.

Die Erwartung in der Fraction C = 61·5 % ein Individuum anzutreffen, gewann weitere Belege in den Analysen 42, 44, 46, welche, obwohl von Fractionen differenter Abstammung herrührend, ziemlich übereinstimmende Zahlen auswiesen: % C = 61·54, 61·47, 61·38; beweisend waren sie freilich noch nicht.

Schien nun auch unsere Methode für die vollständige Klärung der A Fraction unzulänglich, so hatte sie doch zuletzt in einzelnen Fractionen messbare, gut ausgebildete Krystalle geliefert, welche, mechanisch getrennt und gesichtet, krystallographisch und analytisch definirt werden konnten. Wir suchten daher vor Allem die genaue Bestimmung solcher Krystalle zu ermöglichen.

Messbare Krystallindividuen fanden sich dreierlei von verschiedenem Aussehen:

α) in rhomboedrischen Formen,

β) in Form 4kantiger Nadeln mit schiefen Enden,

γ) in trapezförmigen Blättchen mit einzelnen abgeschliffenen Kanten.

Die unter *α)* angeführten Krystalle hatte Herr Professor Loschmidt die Güte zu messen; β und γ wurden vom Herrn Prof. v. Lang untersucht. Beiden Herrn drücken wir hiemit unseren besten Dank aus.

Krystalle *α)*.

Rhombisch. $a : b : c = 0{\cdot}7481 : 1 : 1{\cdot}350$.

Die Krystalle haben ein rhomboederähnliches Aussehen. Sie besitzen einen demantartigen Glanz und sind von Spalten durchzogen. Oft ist vom Krystall nur ein Gerippe vorhanden. Sie sind spröde und sehr gebrechlich.

Vorkommende Flächen: Das verticale Prisma *p* und die sehr glänzende, vorherrschende Pinakoidfläche *c*.

Selten tritt eine einzelne Octaidfläche O als gerade, sehr schmale Abstumpfung der Kante *pc* hinzu. Spaltbarkeit: unvollkommen nach *c*.

$c = 001$	$p : p = 73° 36'$
$p = 110$	$p : c = 89° 50'$
$o = 111$	$p : o = 23° 48'$
	$c : o = 66° 4'$

β und γ erweisen sich mit *a* absolut identisch. Die krystallographische Identität der unter α, β, γ, aufgeführten Krystalle wurde auch analytisch gefunden.

48. Zu α).[1] Lufttrockene Substanz = 0·3079 Gr., getrocknet bei 105° = 0.2908 Gr., Trockenverlust = 0·0171 Gr. = % 5·55. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·6575 Gr., H_2O = 0·1458 Gr., % C = 61·66, % H = 5·57.

49.[1] Lufttrockene Substanz = 0·3289 Gr., getrocknet bei 120° = 0·3105 Gr., Trockenverlust = 0·0184 Gr. = % 5·59. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·7027 Gr., H_2O = 0·1588 Gr., % C = 61·72, % H = 5·68.

Zu β). Siehe Beleg 44.

% C = 61·47, % H = 5·55.

[1] Diese Analysen wurden später ausgeführt, weshalb sie sich nicht in der Tabelle *C* befinden.

50.[1] Zu γ). Lufttrockene Substanz = 0·2651 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2500 Gr., Trockenverlust = 0·0151 Gr. = % 5·70. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·5636 Gr., H_2O = 0·1251 Gr., % C = 61·48, % H = 5·56.

Diese analytischen Ergebnisse stimmen am nächsten zur empirischen Formel:

$$C_{15}H_{16}O_6 + H_2O \text{ beziehungsweise } C_{30}H_{32}O_{12} + 2H_2O.$$
$$\underbrace{C_{15}H_{16}O_6}$$

Dieselbe verlangt: C = % 61·64
H = % 5·48.

Gefunden wurden:

Tabelle *D*.

	α.		β.	γ.
	48	49	44	50
% C =	65·66	61·72	61·47	61·48
% H =	5·57	5·68	5·55	5·56

		Gefunden	
	$\underbrace{C_{15}H_{16}O_6+H_2O}$	$\underbrace{\alpha^2}$	γ
H_2O = .. %	5·80	5·55	5·59	5·70 %

Wir glauben also in den eben beschriebenen Krystallen eine einheitliche Verbindung zu erkennen und behalten für dieselbe den Namen *Pikrotoxin* bei.

Charakteristische Reactionen besitzt der Körper nicht. Von seiner Krystallform und seinen Löslichkeitsverhältnissen ist schon

---

[1] Diese Analysen wurden später ausgeführt, weshalb sie sich nicht in der Tabelle *C* befinden.

[2] Die Krystalle unter α waren viele Wochen nur gegen Staub geschützt an der Luft gelegen.

ausführlich die Rede gewesen. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 201° (uncorr.), dabei wird er gelblich und erstarrt dann zu einer durchsichtigen Masse.

Er reducirt Silbersalpeter, besonders bei Zusatz von Ammoniak und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, ist ausnehmend bitter von Geschmack und sehr giftig.

Wir wollen hier gleich bemerken, dass wir in der glücklichen Lage waren, auch Aufschlüsse über die physiologischen Wirkungen unserer Pikrotoxinpräparate erhalten zu können, und dass dieselben in willkommenster Weise unsere chemischen Resultate bestätigten, worauf wir noch eingehend später zurückkommen.

Eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{16}O_6$ haben bereits Paternò und Oglialorò[1] aus dem Pikrotoxin dargestellt und als Pikrotoxid beschrieben. Sie erhielten sie durch Einleiten von trockenem, salzsaurem Gas in eine ätherische Pikrotoxinlösung, kleine, harte, gut definirte Krystalle, welche in Äther und den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind, ohne Zersetzung schmelzen und zwar bei einer Temperatur, welche Paternò und Oglialoro nicht feststellen konnten, die aber weit höher als 310° liegt.

An eine Identität derselben mit unserem neuen Pikrotoxin konnte unter diesen Umständen nicht gedacht werden.

Übrigens haben wir salzsaures Gas auf unser Pikrotoxin, das in Äther theils gelöst, theils suspendirt war, einwirken lassen und gefunden, dass sich dasselbe hiebei in einen äusserst schwer löslichen, krystallographisch verschiedenen Körper[2] verwandelt, dessen Eigenschaften mit denen, welche Paternò und Oglialoro von ihrem Pikrotoxid angeben, übereinstimmen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass hier ein Fall von Polymerisation vorliegt.

---

[1] Gaz. chim. ital. an. VI. fasc. X, pag. 531.

[2] Prof. v. Lang theilte uns darüber Folgendes mit:

Rhombisch

$$a : b : c = 0{\cdot}8224 : 1 : 0{\cdot}6553$$

Beobachtete Formen: 110, 101, 011, 111.

Die Krystalle sind verlängert nach der Axe *b*.

Versuche, die Veränderlichkeit des eben besprochenen Pikrotoxins bei wiederholtem Umkrystallisiren, sei es aus Benzol oder Wasser, darzuthun.

Wir waren zweimal in der Lage, diese Veränderlichkeit constatiren zu können.

Als Versuchsobject diente Pikrotoxin, welches bereits zum zweiten Mal mit Benzol behandelt worden war, nämlich:

1. Die Fraction mit der Beleganalyse XLII, % C = 61·54, % H = 5·47 Tabelle C, welche Fraction vor dem Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser fast genau dieselben Zahlen, wie nachher gegeben hatte.

2. Die mit % C = 62·07, % H = 5·68 unter XLVII, Tabelle *C* aufgeführte.

1. Die Fraction % C = 61·54. Sie war, wie erwähnt, durch Krystallisation aus Benzol und Wasser erhalten worden und wurde abermals aus siedendem Benzol und Wasser umkrystallisirt = $f1$; weiter wurde ihre Benzol-Mutterlauge eingedampft, der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (f_2); endlich wurden alle wässerigen Mutterlaugen zur Trockene gebracht (f_3).

f_1, f_2, f_3 wurden analysirt.

51. f_1. Bei 100° getrocknete Substanz = 0·3138 Gr., CO_2 = 0·6984 Gr., H_2O = 0·1513 Gr., % C = 60·69, % H = 5·35.

52. Bei 100° getrocknete Substanz 0·3107 Gr., CO_2 = 0·6928 Gr., H_2O = 0·1536 Gr., % C = 60·81, % H = 5·49.

53. f_2. Bei 100° getrocknete Substanz = 0·2985 Gr., CO_2 = 0·6635 Gr., H_2O = 0·1494 Gr., % C = 60·62, % H = 5·56.

54. f_3. Bei 100° getrocknete Substanz = 0·3164 Gr., CO_2 = 0·7054 Gr., H_2O = 0·1564 Gr., % C = 60·80; % H = 5·49.

2. Die Fraction % C = 62·07. Eine Probe dieser Fraction wurde bloss aus Wasser umkrystallisirt und hiebei eine durchaus homogene, aus lauter winzigen rhombischen Schuppen bestehende Krystallisation erzielt (ff_1). Dieselbe legte den Gedanken nahe, durch nochmaliges Umkrystallisiren etwa messbare Krystalle zu erreichen und das geschah auch. Wir bekamen durchaus homogene Krystalle von rhomboedrischem Charakter (ff_2). Prof. v. Lang hatte die Güte, dieselben mit den gemessenen rhomboedrischen Krystallen (S. 17) zu vergleichen und festzustellen, dass dieselben

identisch seien,[1] wozu die Analysen, welcher ff_1 und ff_2 unterzogen wurden, allerdings nicht stimmten. Der Schmelzpunkt dieser Substanzen, so wie der unter f_2 analysirten wurde zu 195° (uncorr.) gefunden. Sie bleiben dabei farblos und werden nach dem Erstarren opak.

55. ff_1. Lufttrockene Substanz = 0·3324 Gr., bei 100° getrocknet = 0·3133 Gr., Trockenverlust = 0·0191 Gr. = % 5·74. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·6998 Gr., H_2O = 0·1597 Gr.; % C = 60·91; % H = 5·66.

56. ff_2. Eine Krystallwasserbestimmung gab: Lufttrockene Substanz = 0·7127 Gr., getrocknet bei 100° = 0·6726 Gr., Trockenverlust = 0·0401 Gr. = % 5·62. 0·2987 Gr. der getrockneten Substanz gaben:

CO_2 = 0·6632 Gr., H_2O = 0·1482 Gr.,
% C = 60·55, % H = 5·51.

Tabelle *E*.

	Die Fraction % C = 61·65				Die Fraction % C = 62·07	
	f_1	f_1	f_2	f_3	ff_1	ff_2
	51.	52.	53.	54.	55.	56.
% C	60·69	60·81	60·62	60·80	60·91	60·55
% H	5·35	5·49	5·56	5·49	5·66	6·51

Aus diesen Versuchen folgt, dass unser Pikrotoxin schon beim Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser, oder aus Wasser allein, unter Umständen, die wir leider nicht genauer ermitteln konnten, eine Veränderung erleiden könne, welche im Schmelzpunkte und in den Analysen, besonders im C-Gehalte ihren Ausdruck findet. Allerdings nur in diesen beiden Punkten, denn so wie die Krystallform dieselbe geblieben ist, sind auch die hauptsächlichsten übrigen Eigenschaften und namentlich die Giftigkeit unverändert erhalten. Es möchte daher nahe liegen, einen Fehler

[1] Auch im optischen Verhalten stimmten beide Körper überein.

in den Analysen anzunehmen. Allein angesichts der grossen Anzahl derselben und ihrer Übereinstimmung unter einander, und da von der ersten Krystallisation an bis zu der Substanz, welche durch Eintrocknen der letzten Mutterlaugen erhalten worden war, jede Fraction mit dem gleichen Resultate analysirt wurde, wir ferner auf die Analysen die grösste Sorgfalt verwendet haben, so können wir diesen Einwand nicht für stichhältig ansehen, und müssen die allerdings höchst auffallende Thatsache vorderhand unaufgeklärt lassen. Wollte man für den Körper eine Formel aufstellen, so könnte man annehmen, er sei aus 2 Mol. $C_{30}H_{32}O_{12}$ unter Aufnahme eines Mol. Wassers entstanden.

2 ($C_{30}H_{32}O_{12}$) + H_2O verlangt: % C = 60·71, % H = 5·56. Mittel der Analysen: % C = 60·73, % H = 5·51.

Untersuchung der Mutterlaugen der A Fractionen.

Die Mutterlaugen sämmtlicher A Fractionen, nämlich jener, von welchen einzelne Proben in Tab. *B* angeführt sind, wurden vereinigt, zur Krystallisation verdampft und diese aus Wasser in zwei Fractionen f_1 und f_2 umkrystallisirt. Beide, f_1 und f_2 dem Ansehen nach derselbe Krystallstaub, bestehend aus rhombischen Schüppchen und mikroskopischen, prismatischen Nadeln, wurden analytisch identisch gefunden, daher wieder vereint und mit Benzol in der früher beschriebenen Weise durch etwa 6 Stunden gekocht. Der ungelöste Rückstand im Kochkolben wurde nach dem Abpressen und Waschen mit Benzol aus Wasser umkrystallisirt, Σm, der vom Benzol gelöste und durch Abdampfen gewonnene Antheil wurde ebenso aus Wasser umkrystallisirt Am.

57. zu f_1. 0·3038 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: CO_2 = 0·6672 Gr., H_2O = 0·1580 Gr., % C = 59·89, % H = 5·77.

58. zu f_2. 0·3065 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: CO_2 = 0·6725 Gr., H_2O = 0·1562 Gr., % C = 59·84, % H = 5·66.

59. zu Σm. Lufttrockene Substanz = 0·3093 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2763 Gr., Trockenverlust = 0·0330 Gr. = % 10·66. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·586 Gr., H_2O = 0·1373 Gr., % C = 57·84, % H = 5·52.

60. zu Am. 0·3096 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: $CO_2 = 0·694$ Gr., $H_2O = 0·1558$ Gr., % C = 61·13, % = 5·59.

Tabelle *F*.

Die Λ Mutterlaugen bloss aus Wasser fractionirt			Dieselben mit Benzol behandelt	
	f_1	f_2	Σm	Λm
	57.	58.	59.	60.
% C	59·89	59·84	57·84	61·13
% H	5·77	5·66	5·52	5·59

Die Mutterlaugen der Λ Fractionen enthalten also ein Gemenge der bereits wiederholt angetroffenen Fraction % C = 57·5, mit Pikrotoxin. Dasselbe gilt von der auch sonst mehrfach auftauchenden Fraction % C = 59·5, welche daher nicht weiter zu berücksichtigen sind.

b) Der Σ Reihe (der Fraction % C = 58·5).

Die Untersuchung der Fraction % C = 58·5 führte noch einmal die ganze Irregularität, die wir an den Pikrotoxin-Krystallysationen erfahren hatten, in nuce vor, lohnte aber zuletzt die Mühe durch wohgebildete, messbare Krystallisationen (freilich wieder nur in kleinen Gewichtsmengen) so gut, dass wir den Untersuchungsgang nur zum Theile gekürzt angeben.

Eine Anzahl wiederholt mit % C = 58·5 analysirter Fractionen wurde wieder vereinigt und mit Benzol (auf 100 Gr. Pikrotoxin circa 16 Liter) einen Tag lang ausgekocht. Etwa 25—30 % giengen in Lösung, Λ Theil, der Rest blieb unangegriffen im Kochkolben Σ Theil.

Der Λ Theil.

Vom Gelösten krystallisirte aus Benzol ungefähr die Hälfte beim Erkalten aus = Λ_σ, die andere Hälfte blieb in Lösung und wurde durch Abdampfen gewonnen = Λ_λ. Beide, Λ_σ und Λ_λ wurden aus Wasser umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen zeigten weder in

ihrem Aussehen, noch in ihrer Zusammensetzung besondere Verschiedenheiten, nur waren sie im C-Gehalte etwas hinaufgerückt, hingegen lieferte die wässerige Mutterlauge von Λ_λ, welche durch viele Tage zur Krystallisation gestanden hatte, schöne, messbare, trapezförmige Blättchen Λ_{λ_2}. Prof. v. Lang hatte die Güte, sie zu bestimmen, und sie für identisch mit den rhomboedrischen Krystallen zu erklären. Die Analyse lieferte die Bestätigung.

Der Σ Theil.

Der im Kochkolben gebliebene, vom Benzol nicht angegriffene Rückstand wurde aus siedendem Wasser möglichst fractionirt krystallisirt. Der beim Erkalten bis auf 50° auskrystallisirende Theil gab f_1, der beim völligen Erkalten ausgeschiedene gab f_2; die successiv eingeengte Mutterlauge gab: f_3, f_4, f_5.

Die vierte Krystallisation (f_4), welcher etwa zwei Wochen Zeit gelassen worden war, zeigte eine prächtige Bildung: grosse, prismatische Krystalle, welche den zweiten Hauptbestandtheil des (alten) Pikrotoxins darstellen und sich sowohl krystallographisch, als analytisch scharf definiren liessen.

Der Λ Theil.

61. Λ_σ. 0·2973 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: CO_2 = 0·6492 Gr., H_2O = 0·1547 Gr., % C = 59·55, % H = 5·78.

62. Λ_λ. 0·3372 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: CO_2 = 0·7438 Gr., H_2O = 0·1696 Gr., % C = 60·15, % H = 5·58.

63. Λ_{λ_2}. Lufttrockene Substanz = 0·2674 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2528 Gr., Trockenverlust = 0·0146 Gr. = % 5·45.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·5677 Gr., H_2O = 0·1265 Gr., % C = 61·24, % H = 5·56.

Der Σ Theil.

64. f_1. 0·3089 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: CO_2 = 0·6499 Gr., H_2O = 0·1632 Gr., % C = 57·38, % H = 5·87.

65. f_3. 0·3087 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: CO_2 = 0·6570 Gr., H_2O = 0·1616 Gr., % C = 58·04, % H = 5·81.

66. f_4. Lufttrockene Substanz = 0·3057 Gr., getrocknet bei 100° = 0·2741 Gr., Trockenverlust = 0·0316 Gr. = % 10·33. Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·5778 Gr., H_2O = 0·1447 Gr., % C = 57·49, % H = 5·86.

67. f_5. Bei 100° getrocknete Substanz = 0·3252 Gr. CO_2 = 0·6981 Gr., H_2O = 0·1665 Gr., % C = 58·54, % H = 5·68.

Ausgangsfraction % C = 58·5.

1. Ihr Λ Theil.

Tabelle *G*.

	61.	62.	63.
% C	Λ_σ. 59·55	Λ_λ. 60·15	Λ_{λ_2}. 61·24
% H	5·78	5·58	5·56

2. Ihr Σ Theil.

Tabelle *H*.

	64.	65.	66.	67.
% C	f_1 57·38	f_3 58·04	f_4 57·49	f_5 58·54
% H	5·87	5·81	5·86	5·68

In Bezug auf das Verhalten gegenüber den angewandten Lösungsmitteln ist die Fraction % C = 58·5 überaus lehrreich. Wie die Zusammenstellung in Tabelle *G* und *H* zeigt, entwickelte sie nahezu alle Fractionen, denen wir sonst im Verlaufe unserer Krystallisirversuche begegneten und wieder in der unberechenbaren Art, die uns immer von Neuem Misstrauen in unsere Methode einflössen musste. Eine Fraction % C = 58·0 trat hier das erste und einzige Mal auf. Die Beleganalyse (f_3. 65) stimmt fast absolut für ein Hydrat des neuen Pikrotoxins, wenn letzteres mit $C_{15}H_{16}O_6$

geschrieben wird, wo dann $C_{15}H_{18}O_7$ verlangen würde: % C = 58·06, % H = 5·806. Doch fehlte es uns an Material und jeglichen Anhalte, um diese Übereinstimmung für mehr als Zufall auszugeben.

Die trapezförmige Krystallisation ist bereits als Pikrotoxin angeführt worden; auf die prismatischen Krystalle der Σ Fraction f_1 und f_4 kommen wir im nächsten Abschnitte ausführlicher zurück.

Untersuchung der Fraction % C = 57·5.

Einer Fraction % C = 57·5 sind wir bisher am öftesten begegnet. Schon die erste Trennung mittelst Benzol lieferte aus Fractionen, welche an den beiden Polen der Löslichkeit im Wasser standen (aus I_7 und V. S. Tab.), Wasser führende Krystalle, die ihrem Ansehen nach als wahrscheinlich identisch und als ein besonderer, einheitlicher Körper angesehen werden konnten. Seit dem fanden sich mehr minder analytisch stimmende Belege die Menge, aber messbar ausgebildete Krystalle, welche vor Allem massgebend waren, erhielten wir nur, wie vorhin erwähnt, aus der Fraction % C = 58·5 f_4, und dann noch einmal gelegentlich eines Versuches eine andere Fraction, die bei der Analyse % C = 57·5 gegeben hatte, mittelst Chloroform zu reinigen, beziehungsweise sie daraus umzukrystallisiren.

Da wir nämlich ermittelt hatten, dass gewisse krystallinische Beimengungen des alten Pikrotoxins, welche in dem in Wasser löslichsten Theil desselben auftreten, in Chloroform unlöslich seien, so schütteten wir circa 12 Gr. Pikrotoxin vom Werthe der % C = 57·5 in ungefähr ein Kilogr. Chloroform, schüttelten wiederholt und liessen in zugestopfter Flasche stehen. Es löste sich bis auf sehr geringe Mengen alles auf und aus dem Filtrate schossen allmälig Krystalle an, die prächtigsten, die wir je erhalten hatten. Sie wurden von Prof. v. Lang gemessen und als identisch befunden mit den erwähnten correspondirenden Krystallen f_4 aus der Fraction % C = 58·5.

Derselbe theilte uns Folgendes mit:

% C = 57·5. System: rhombisch

$a : b : c = 0·9770 : 1 : 0·7015.$

Beobachtete Formen: 010, 110, 011, 012, 101, 211, 212.

Normalenwinkel		Berechnet	Beobachtet
110. 010	=	45° 40′	45° 40′
110. $1\bar{1}0$	=	88° 20′	—
011. $0\bar{1}1$	=	70° 6′	70° 6′
110. 011	=	66° 20′	65° 30′
101. $\bar{1}01$	=	71° 22′	71° 50′
101. 110	=	65° 21′	64° 40′
101. 011	=	48° 19′	47° 53′
012. 010	=	70° —	70° —
110. 211	=	36° 24′	36° 28′

Die Analyse der aus Chloroform gezogenen Krystalle ergab:

68. Lufttrockene Substanz = 0·2996 Gr., getrocknet bei 110° = 0·2679 Gr., Trockenverlust = 0·0317 = % 10·58.

Die getrocknete Substanz gab: CO_2 = 0·5642 Gr., H_2O = 0·1374 Gr, % C = 57·43, % H = 5·70.

Die Analyse der identischen Krystalle aus der Fraction % C = 58·5 ergab (S. Nr. 66): Trockerverlust = % 10·33, % C = 57·49, % H = 5·86.

Diesen Belegen dürfen angereiht werden die unter 18, 25 und 64 angeführten (S. Tab. *B* und *H*), als von Krystallen stammend, die zwar nicht gemessen wurden, aber denselben Habitus hatten.

28: Trockenverlust = % 7·05, % C = 57·40, % H = 5·72.
25: Trockenverlust = % 15·90, % C = 57·44, % H = 5·82.
64: — — % C = 57·38, % H = 5·87.

Den angeführten analytischen Belegen entspricht eine Zusammensetzung von der Formel:

$$C_{25}H_{30}O_{12}$$

und zwar mit wechselndem Krystallwassergehalt.

Dieselbe verlangt in Percenten:

C — 57·47
H — 5·74.

Die Versuche ergaben:

	68.	66.	18.	25.	64.
% C	57·43	57·49	57·40	57·44	57·38
% H	5·70	5·86	5·72	5·82	5·87

68 und 66.

% H_2O = 10·58, 10·33 $\quad$ $C_{25}H_{30}O_{12} + 3\frac{1}{2}H_2O$ = 10·76

25.

% H_2O = 15.90 $\quad$ $C_{25}H_{30}O_{12} + 5\frac{1}{2}H_2O$ = 15·94

18[1].

% H_2O = 7·05. $\quad$ $C_{25}H_{30}O_{13} + 2\frac{1}{2}H_2O$ = 7·94

Auch diese Verbindung hat keine hervorragenden qualitativen Reactionen; ausser den im Vorstehenden angeführten Löslichkeits- und krystallographischen Verhältnissen, welche neben der Analyse zur Feststellung der Individualität dienten, sei erwähnt, dass sie unter ziemlich starker Gelbfärbung bei 245° zu schmelzen beginnt und circa bei 250—251° vollständig geschmolzen erscheint, dass eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber und Fehling'sche Lösung in der Hitze reducirt werden[2] und dass sie ebenfalls sehr bitter von Geschmack ist. Sehr interessant und besonders bemerkenswerth aber ist „der Mangel giftiger Eigenschaften", worüber specielle Versuche vorliegen, die wir später anführen werden.

Wir nennen diesen Körper, da er zwar bitter schmeckt, aber nicht giftig ist, „Pikrotin."

Versuch, das Pikrotin durch anhaltendes Kochen mit Wasser zu verändern.

7 Gr. von der unter 64, Tab. *H* analysirten Substanz wurden mit etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser in einem Kolben mit aufsteigendem Rohr, während 5 Stunden gekocht. Beim Erkalten kamen prachtvolle, sternförmig oder zu Büscheln gruppirte, dickere, 2—4 Ctm.

[1] Zu Beginn der Verwitterung analysirt.

[2] Letztere Reaction tritt momentan bei 70° C. ein, während sie beim (neuen) Pikrotoxin ebenso momentan schon bei 50° C. erfolgt.

lange Nadeln ohne Krystallwasser. Sowohl diese (f_1), als auch die durch Eintrocknen ihrer Mutterlaugen erhaltene Substanz (f_2), wurden analysirt.

69. f_1 Bei 100° getrocknete Substanz = 0·3081 Gr., CO_2 = 0·6476 Gr., H_2O = 0·164 Gr., % C = 57·32, % H = 5·91.

70. f_2. Bei 100° getrocknete Substanz = 0·3123 Gr., CO_2 = 0·6570 Gr., H_2O = 0.1665 Gr., % C = 57·37; % H = 5·92.

	69	70
% C	f_1 57·32	f_2 57·37
% H	5·91	5·92

Fünfstündiges Aufkochen und Umkrystallisiren hatte also das Pikrotin analytisch nachweisbar nicht verändert. Die Wägung beider Fractionen gab auch das Ausgangsgewicht.

Nach den vorstehenden Mittheilungen über das Pikrotin erkennen wir in ihm die zweite Hauptverbindung des bisher für einheitlich gehaltenen, älteren, sogenannten Pikrotoxins. Dieses letztere besteht der Hauptmasse nach nur aus dem von uns jetzt sogenannten Pikrotoxin und Pikrotin.

Alle übrigen Verbindungen zwischen % C = 57·5 und % C = 61·6, beziehungsweise 60·6 sind, wie wir nachgewiesen zu haben glauben, Gemenge aus beiden.

Das Pikrotin bildet die Hauptmenge des früher sogenannten Pikrotoxins. Eine genaue Schätzung der Mengenverhältnisse können wir zwar nicht geben, da die ganz reinen Verbindungen uns nur in sehr kleiner Quantität vorlagen; beiläufig aber können wir die des Pikrotoxins zu circa 30 Proc., die des Pikrotins zu mehr als 60 Proc. vom ursprünglichen Präparate voranschlagen.

Eine im Procentgehalte unserem Pikrotin sehr nahe stehende und ungefähr bei derselben Temperatur schmelzende Substanz haben Paternò und Oglialoro[1] als Hydrat des Pikrotoxins

---

[1] Gaz. chim. ital. ann. VII, pag. 193. 1877; und ibid. ann. IX, pag. 57. 1879.

beschrieben und man konnte vermuthen, dass letzteres noch nicht ganz reines Pikrotin sei. Die andern Eigenschaften, soweit sie aus den spärlichen Angaben von P. und O. ersichtlich waren, namentlich die Löslichkeitsverhältnisse waren dieser Ansicht ebenfalls nicht entgegen, wobei allerdings bemerkt werden muss, dass letzteren Punkt betreffend, das Hydrat des Pikrotoxids von P. und O. einmal als unlöslich in Äther, das andere Mal als durch Äther einer wässrigen Lösung entziehbar, also darin verhältnissmässig leicht löslich, angegeben wird. Dagegen sprach eigentlich nur die ziemlich constante Differenz im C-Gehalte, welche rund 0·5 Proc. betrug. Wir haben, um diesen Punkt klar zu legen, folgende Versuche angestellt. Unser (neues) Pikrotoxin wurde in Alkohol gelöst und in der Siedhitze mit trockenem, salzsaurem Gas behandelt. Nach dem Verjagen des Alkohol und Zubringen von Wasser löste sich nicht alles gleich auf und man musste den Wasserzusatz vermehren und erwärmen um eine vollständige Lösung zu erzielen. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Verdampfen desselben hinterblieb eine klebrige, amorphe, gelbliche, durchsichtige Masse, die in ziemlich viel Wasser erst beim Erhitzen löslich war und beim Eindampfen der wässrigen Lösung am Wasserbade sich bald in Form von öligen, gelblichen, auf dem Wassser schwimmenden Tropfen auszuscheiden begann, die nach dem Erkalten wieder zähe und klebrig wurden. Irgend ein krystallinischer Körper konnte bei dieser Reaction nicht erhalten werden.

Das (neue) Pikrotoxin ist also nicht im Stande bei dieser Behandlung das Hydrat des Pikrotoxids zu liefern. In gleicher Weise nun wurde auch Pikrotin in siedender, alkoholischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure behandelt, dann der Alkohol verdampft, der dickliche Rückstand, welcher schon Krystalle anzusetzen begann, in ziemlich viel Wasser gelöst und diese Lösung oftmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine weisse, aus verwachsenenen Nadeln bestehende Krystallmasse, die sich in siedendem Wasser klar löste und nach dem Einengen und Erkalten in den Formen des Pikrotins (lange, dünne, häufig verwachsene Nadeln) erhalten wurde, welche sich als vollkommen identisch mit dem Pikrotin, das als Ausgangsmaterial

gedient hatte, erwiesen.[1] Eine klebrige oder ölige, amorphe, in Äther leicht lösliche Substanz hatte sich dabei nicht gebildet.[2]

Da nun das Pikrotin einen Hauptbestandtheil des sog. (alten) Pikrotoxins bildet, da es unter den angeführten Umständen von HCl nicht verändert wird und da die Erscheinungen, welche wir bei dieser Reaction an unseren reinen Körpern beobachtet haben, zusammen genommen ziemlich genau mit denjenigen übereinstimmen, welche Paternò und Oglialoro an ihrem Gemische wahrgenommen haben, so ist der Schluss wohl gerechtfertigt, dass das Hydrat des Pikrotoxids von P. und O., nur mit etwas Pikro-

[1] Bei 100° getrocknete Substanz 0·2353 Gr., CO_2 0·4950 Gr., H_2O 0·1220 Gr. % C = 57·37, % H = 5·77.

[2] Zur Erläuterung müssen wir hier noch Folgendes hinzufügen. Es ist sehr schwierig der wässerigen Lösung durch Äther das Pikrotin vollständig zu entziehen. Dampft man, um die letzten Antheile davon zu gewinnen, die mit Äther oftmals geschüttelte Flüssigkeit, die natürlich noch etwas salzsäurehältig ist, auf dem Wasserbade ein, so erhält man zunächst wieder krystallinische Ausscheidungen, die beim weiteren Concentriren etwas klebrig werden, während die letzten Tropfen einen gummiartigen Rückstand hinterlassen. Dieser ist jedoch leicht in Wasser löslich und daher ganz verschieden von der klebrigen Masse, die unter ähnlichen Umständen aus dem (neuen) Pikrotoxin entsteht. Offenbar ist es die wässerige Salzsäure welche diese Veränderungen bewirkt, und ein Versuch, den wir anstellten, indem wir reines Pikrotin mit wässeriger HCl eindampften, bestätigte dies vollkommen. Aus diesem Grunde ist es auch, wie wir uns durch einen anderen Versuch überzeugt haben, nicht besonders vortheilhaft eine Trennung des Pikrotins vom (neuen) Pikrotoxin durch HCl in alkoholischer Lösung zu versuchen, weil bei Verarbeitung von grösseren Mengen das Wasser nicht ganz ausgeschlossen werden kann, und so Veranlassung zu der genannten Umänderung gibt, abgesehen von der Nothwendigkeit, die letzten Reste Pikrotin, die nicht in Äther gehen, durch Eindampfen zu gewinnen, von der Schwierigkeit dieses vom veränderten Pikrotoxin vollständig zu trennen, und abgesehen von dem schwerwiegenden Umstande, dass letzteres dabei verloren geht. Es ist das verschiedene Verhalten der zwei Substanzen gegen HCl in verschiedenen Lösungsmitteln geradezu charakteristisch. Pikrotoxin wird in ätherischer Lösung dadurch wahrscheinlich polymerisirt, in alkoholischer und wässeriger, in eine klebrige in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem ölig werdende und darin ziemlich lösliche Masse verwandelt. Pikrotin wird in ätherischer (Siehe auch die nachträgliche Bemerkung v. P. und O. Gaz. chim. 1877, pag. 196 und ebenda 1879 pag. 57.) und absolut alkoholischer Lösung nicht verändert (wenigstens nicht bei 1½—2stündigem Einleiten von HCl), in wässeriger dagegen in eine ebenfalls gummiartige, amorphe, aber schon in kaltem Wasser ziemlich lösliche Substanz übergeführt.

toxin verunreinigtes Pikrotin darstelle. Damit stimmt auch die neuerlich[1] von Oglialoro bemerkte verminderte Giftigkeit des Hydrats des Pikrotoxids überein.

Ausser den zwei beschriebenen findet sich endlich noch eine dritte, physikalisch und analytisch differente Verbindung, jedoch in so geringer Menge, dass wir sie nur nebenher besprechen können.

Trennt man sogenanntes Pikrotoxin durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, so erhält man schliesslich in der Mutterlauge kleine Mengen eines weit C-ärmeren Körpers, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Chloroform und Benzol auszeichnet. (S. S. 6.)

Wir benützten dieses Verhalten und entfernten etwa anhaftende Spuren von Pikrotoxin und Pikrotin, indem wir ihn mit kaltem Chloroform auszogen, und den Rückstand aus Wasser krystallisirten: kurze, dünne Nadeln (*a*) von neutraler Reaction und kaum mehr merkbar bitterem Geschmacke, welche keine giftige Wirkung zeigen, ammoniakalische Silbersalzlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen nicht reduciren.

Wir hofften, ihm bei der Benzolbehandlung des unter *B* aufgeführten (aus Wasser nicht zu Ende fractionirten Antheiles) wieder zu begegnen. Das traf auch zu, aber wieder boten sich nur kleine Mengen, und zwar als ein pulveriger, in Benzol so gut wie gar nicht löslicher Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in den oben erwähnten kurzen, dünnen Nadeln kam, mit denselben physikalischen Eigenschaften (*b*).

Die Nadeln (*b*) halten Krystallwasser, werden (wie die unter *a*) beim Erhitzen auf 260° braun und schwärzen sich vollständig, ohne zu schmelzen bei 280°.

Die Analyse zeigte, dass die beiden Präparate wahrscheinlich nicht von gleicher Reinheit seien.

71. *a*) 0·2599 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben: $CO_2 = 0{\cdot}5312$ Gr., $H_2O = 0{\cdot}1412$ Gr., % C = 55·74, % H = 6·04.

72. *b*) Lufttrockene Substanz = 0.6049 Gr, getrocknet im Wasserstoffstrome bei 117° 0·5821 Gr., Trockenverlust = 0·0228 Gr. = % 3·76 0·2977 Gr. der getrockneten Substanz gaben: CO_2 = 0·6126 Gr., H_2O = 0·1595 Gr., % C = 56·12, % H = 5·95.

---

[1] Gaz. chim. ital. ann. IX, pag. 115, 1879.

73. 0·2844 Gr. der getrockneten Substanz gaben: CO_2 = 0·5869 Gr., H_2O = 0·1525 Gr., % C = 56·28, % H = 5·95.

Zu diesen Analysen kann noch die Nro. 38 Σ_x mit % C = 56·12, % H = 6·04, gerechnet werden, da die hiezu verwendete Substanz auch im äusseren Ansehen und in ihren Eigenschaften mit der im Vorstehenden beschriebenen nahe übereinstimmt.

	Der in Wasser löslichste Theil des Pikrotoxins nach seiner Behandlung mit Chloroform	Derselbe, als Rückstand beim Auflösen des Pikrotoxins in siedendem Benzol erhalten		38. Σ^x
	a	*b*		
	71.	72.	73.	
% C	55·74	56·12	56·28	56·12
% H	6·03	5·95	5·96	6·04

Die niedrigsten Zahlen entsprechen wahrscheinlich der reinsten Substanz, aber selbstverständlich kann unter diesen Umständen kaum von der Aufstellung einer Procentformel die Rede sein. Am nächsten käme den gefundenen Resultaten:

$C_{46}H_{58}O_{24}$ mit % C = 55·73, % H = 5·84 oder einfacher:

$C_{19}H_{24}O_{10}$ mit % C = 55·34, % H 5·82.

Wir nennen den Körper, da er weder bitter, noch giftig ist, um an seine Abstammung zu erinnern: Anamirtin. Seiner Menge nach dürfte er mit circa 2% in der ursprünglichen Substanz vertreten sein.

In der eingangs citirten Abhandlung des Einen von uns, ist eines Körpers Erwähnung gethan, welcher bei der Analyse % C = 63·95, % H = 6·27 gegeben hatte und möglicherweise mit der von Boullay erwähnten Menispermsäure identisch sein konnte. Mit diesem Körper, der die Natur einer schwachen Säure besitzt und in Wasser noch viel schwerer löslich ist als Pikrotoxin, ist das Anamirtin nicht zu verwechseln, da es durchaus nicht sauer reagirt, und unter den von uns erhaltenen Substanzen die grösste Löslichkeit in Wasser zeigt. Diese oben erwähnte, schwach saure Verbindung haben wir aus den Kokkelskörnern nicht wieder erhalten.

Früher war gesagt, dass die physiologischen Wirkungen unserer Präparate genau untersucht wurden und in ihrer Verschiedenheit eine willkommene Ergänzung des chemischen Befundes darstellen. Herr Hofrath Professor v. Brücke war so freundlich diese Untersuchungen in seinem Institute vornehmen zu lassen und Herr Dr. v. Fleischl hat mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit dieselben ausgeführt. Er theilte uns darüber Folgendes mit:

„Ich erhielt zur Untersuchung eine Anzahl von Präparaten, welche folgendermassen bezeichnet waren: I. (bisher sogenanntes Pikrotoxin. [Gemenge]). II. (neues Pikrotoxin, α). III. (neues Pikrotoxin β)[1]. IV. (Pikrotin). V. (Anamirtin).

Ich bereitete mir zunächst eine Lösung, die in 1000 Theilen Wasser 7·5 Theile Chlornatrium und 0·5 Theile der Substanz I enthielt, mit welch letzterer die früheren physiologischen Experimente angestellt worden waren. Mit dieser Lösung machte ich einige Vorversuche, welche den Zweck hatten, mich über den Erfolg einer Pikrotoxinvergiftung durch eigene Anschauung zu belehren.

Die Wirkungen dieser Lösung bei subcutaner Injection (Frösche, Kaninchen) und bei directer Einspritzung in die Blutbahn (vena jugularis) von Kaninchen, waren in völliger Übereinstimmung mit den neueren Angaben der Literatur. Bei Fröschen, denen 0.0005 Gr. der Substanz in den grossen Lymphsack unter der Rückenhaut gebracht wurde, war wenige Minuten nach der Einführung des Giftes eine etwas vermehrte Beweglichkeit bemerkbar, die jedoch bald wieder einem anscheinend normalen Verhalten des Thieres Platz machte.

Nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden oder etwas darüber trat auf einmal ein heftiger, kurz andauernder Streckkrampf, mitunter auch ein Opisthotonus auf — entweder als Reaction des Thieres auf einen ganz geringen Reiz, oder auch scheinbar spontan ohne nachweisbare Veranlassung. Manchmal war schon mit diesem Anfalle das Ausstossen eines für die Pikrotoxin-Wirkung auf Frösche überhaupt charakteristischen, langgezogenen, kläglichen

[1] II war unser Pikrotoxin mit 61·66 % C analysirt, III war durch Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser daraus erhalten und hatte bei der Analyse 60·62 % C gegeben. (Analyse Nro. 51.)

Schreies verbunden. Von diesem ersten Anfalle kamen dann gelegentliche Wiederholungen vor, und zwar, so lange das Thier noch nicht sehr ermattet war, auf Reizung regelmässig, und — wenn das Thier durch längere Zeit in Ruhe gelassen wurde, auch ohne nachweisbaren Reiz, also scheinbar spontan. Auch der besprochene Schrei, bewirkt durch das gewaltsame, krampfhafte Auspressen von lange aufgesammelter Luft durch die ebenfalls krampfhaft zugepresste Stimmritze tritt noch zu wiederholten Malen auf; es wird manchmal hiebei das Maul so weit aufgesperrt, dass die beiden Kiefer senkrecht zu einander stehen.

In den ersten Stunden nach der Vergiftung kommt manchmal auch ein solenner Opisthotonus zu Stande, der aber nie lang andauert.

Hiebei sind die Hinterbeine in derselben Krümmung gebogen, wie der Rumpf, so dass das ganze Thier ein Stück eines Kreisbogens darstellt, welcher mit einem Punkte seiner Convexität die Unterlage berührt. Selten steht dieser Bogen in einer verticalen Ebene, sondern er ist meistens nach der einen oder der andern Seite geneigt. Schon in den zweiten zwölf Stunden nach der Vergiftung ändert sich der Charakter der Bewegungen des Thieres. Es werden die tetanischen Anfälle immer seltener und schwächer, und es tritt endlich spontan, sowie auf Reize gar kein Tetanus mehr auf; das Thier macht Bewegungen, die in ihrem Anfangsstadium ganz geordnet und willkürlich aussehen, die aber nicht so zu Ende geführt werden, wie sie begonnen wurden, sondern von irgend einen Punkt an entweder in einen klonischen Krampf oder in ein Zittern der bewegten Extremität übergehen, in beiden Fällen gelangt die Bewegung nicht zu ihrem natürlichen Ende.

Legt man das Herz eines vergifteten Frosches bloss, so sieht man erstens, dass die Frequenz der Schläge beträchtlich herabgesetzt ist, und zweitens, dass der Charakter der Herzbewegungen von dem normalen abgewichen und ein peristaltischer geworden ist. Die vergifteten Frösche bleiben übrigens, wenn sie gut vor dem Vertrocknen geschützt sind, lange am Leben, doch wurde keines der Thiere länger als vier Tage beobachtet. Am dritten und vierten Tage waren die tetanischen Erscheinungen ganz geschwunden, die Thiere lagen regungslos auf dem Bauche, waren

ganz zusammengesunken, der Kopf war nach vorne übergebogen und auf Reizung der Cornea erfolgte Zurückziehen des Bulbus, Vorschieben der Membrana nictitans und eine ziemlich geordnete, abwehrende Bewegung der selbseitigen oder beider vorderer Extremitäten.

Die Versuche an Kaninchen ergaben, dass je nach der Applicationsweise in kürzerer oder längerer Zeit nach der Einverleibung des Giftes (0·0015—0·003 Gr.) die Bewegungen anfingen unruhig zu werden. Gleich darauf fielen die Thiere auf die Seite und bekamen einen Opisthotonus, an dem namentlich die Nacken-Musculatur sich betheiligte.

Manche, besonders jüngere Thiere gingen in diesem Anfalle nach wenigen Secunden zu Grunde, die meisten und alle grösseren Thiere überstanden ihn und wurden nun in ihrer Seitenlage von heftigen, klonischen Krämpfen, hauptsächlich der Extremitäten, befallen. Die Bewegungen waren heftig zappelnde Laufbewegungen; diese wurden nach und nach minder heftig und mit ihnen zugleich hörte nach längstens $^3/_4$ Stunden das Leben des Thieres auf. Während dieser Krämpfe waren die Thiere reactionslos.

Ausser mit dieser Lösung wurden mit den Lösungen der andern genannten Substanzen analoge Versuche angestellt. Jede der Lösungen enthielt, wie die zuerst bereitete, 0·05 % der betreffenden Verbindung und 0·75 % Chlornatrium.

Die Versuche ergaben, dass die Effecte der Vergiftung mit II und III sowohl einander, als auch den Effecten der Vergiftung mit Pikrotoxin zum Verwechseln ähnlich sahen, nur war die Wirkung noch viel intensiver, die Zeitdauer bis zum Eintreten der ersten Erscheinungen, respective des Todes, eine wesentlich kürzere.[1]

Jedes der oben von Fröschen und Kaninchen angegebene, und auch manche der nicht erwähnten Details, kehrten nach Anwendung von II oder III wieder, während von den Substanzen IV und V niemals, auch wenn sie in beträchtlich grösseren Dosen angewendet wurden, irgend eine Wirkung auf eines der Versuchs-

[1] Begreiflicherweise, denn im ursprünglichen Gemische war die eigentlich giftige Substanz ja mit mehr als 60 % unwirksamer Körper gemengt.

thiere bemerkt wurde. So war zum Beispiel die Einspritzung von 0·015 Gr. der Substanz Nr. IV in die Jugular-Vene eines Kaninchens vollkommen wirkungslos, während 0·003 Gr. von einer der Substanzen II oder III in derselben Weise, oder auch nur subcutan applicirt, ein solches Thier binnen kurzer Zeit tödtet.

Schlussbemerkungen.

Wir haben im Vorstehenden nachgewiesen, dass das bisher sogenannte Pikrotoxin als ein Gemenge von zwei, respective von drei Verbindungen anzusprechen sei. Wir können allerdings nicht mit Sicherheit behaupten, dass nicht noch eine vierte C-reichere Substanz in sehr geringer Menge darin vorkomme, auf welche unsere Analysen (Nr. 39 und 47, Tabelle *C*) zu deuten scheinen. Wollte man dafür eine Formel aufstellen, so könnte man sie als methylirte Verbindung $C_{30}H_{32}O_{12}$, also als: $C_{31}H_{34}O_{12}$ ansprechen, welche verlangt: % C = 62·21, % H = 5·69.

Doch ist darüber nicht sicher zu urtheilen, da wir nicht einmal zu den einfachsten Versuchen genug Material besassen. — Was den Werth der Formeln betrifft, so können sie, da jede andere Controle fehlt, nur den von Procentformeln besitzen. Zur sicheren Feststellung derselben müssten weit grössere Quantitäten der reinen Verbindungen zur Verfügung stehen, und dann erst wäre es auch möglich, das erwähnte, manchmal beobachtete eigenthümliche Verhalten des (neuen) Pikrotoxins beim Umkrystallisiren näher zu studiren.

Unsere Trennungsmethode betreffend, müssen wir noch besonders hervorheben, dass dieselbe, wenn auch umständlich, doch ganz gut brauchbar ist, um kleine Mengen der beschriebenen Verbindungen rein zu erhalten. Zur Darstellung grösserer Quantitäten ist sie kaum zu empfehlen, weil mit den Gemischen, die in überwiegendster Masse bei einmaliger Durchführung des von uns beschriebenen Ganges stets resultiren, neuerdings derselbe langwierige Weg zurückgelegt werden muss, um wieder nur kleine Mengen von reinen Körpern zu erhalten.

Aus diesem Grunde haben wir, wie schon eingangs gesagt, das Studium derselben einstweilen nicht weiterführen können.

Vielleicht ist uns diess möglich, wenn wir einen andern Weg der Tennung der neuen Substanzen selbst oder charakterisirter Derivate derselben gefunden haben werden. Wir unterlassen es deshalb auch, jetzt schon etwas über einige vorläufige Versuche, die wir angestellt haben, mitzutheilen.

Endlich müssen wir noch Folgendes erwähnen. Es wurde das Mengenverhältniss der Bestandtheile des älteren Präparates so angegeben, dass circa 30% Pikrotoxin, über 60% Pikrotin und etwa 2% Anamirtin vorhanden seien. Rechnet man die bei dem endlosen Umkrystallisiren unvermeidlichen Verluste entsprechend dazu, so wäre das richtige Verhältniss der drei Körper etwa 32 : 66 : 2, welches ziemlich genau in unserer ersten Analyse des ursprünglichen Gemisches zum Ausdruck kommt.

Es ist natürlich wohl möglich, dass dieses Verhältniss nicht immer constant bleibt, sondern abhängig ist von der Beschaffenheit der Mutterpflanze, respective der betreffenden Samen. Darauf deuten auch die früheren Analysen des Gemisches hin, welche von verschiedenen Forschern ausgeführt wurden und welche nach den Procentzahlen für C schliessen lassen, dass das neue Pikrotoxin manchmal bis zu 50% in demselben enthalten sein kann. Auf demselben Grunde mag es wohl beruhen, dass die nur als untergeordnete Nebenbestandtheile auftretenden Substanzen, wozu auch das Anamirtin zu rechnen ist, manchmal gar nicht oder nur in verschwindend kleinen Mengen vorhanden sind, so dass sie sich der Beobachtung entziehen können und dass auch das Menispermin, nach dem wir sorgfältig suchten, niemals von uns gefunden werden konnte. Zum Schlusse möchten wir bemerken, dass die Verhältnisse, die wir beim sogenannten Pikrotoxin, einer relativ häufig untersuchten Substanz, klar gelegt haben, in ähnlicher Weise wohl auch noch anderwärts angetroffen werden könnten und dass vielleicht manche der bisher für einheitlich gehaltenen Pflanzenstoffe sich bei genauer Untersuchung als Gemische erweisen.

Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen.

Von Dr. J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1880.

Das Ferrooxalat ist in trockenem wie in feuchtem Zustande sehr luftbeständig und hat eine sehr geringe reducirende Wirkung. Die Lösung des Ferrooxalates in Kaliumoxalat, sowie das feste Kalium-Ferrooxalat nimmt begierig Sauerstoff auf und geht in Kalium-Ferridoxalat über. Die reducirende Kraft einer Lösung des Kalium-Ferrooxalates ist trotz ihrer etwaigen, mehr oder weniger stark saueren Reaction eine ausserordentliche; sie ist unvergleichlich grösser als die des Eisenvitriols oder eines anderen unorganischen Ferrosalzes und hierin dem Ferroformiat, -acetat, -lactat, -salicylat u. a. weit überlegen. Ihre Wirkung ist jener einer alkalischen Ferrohydrat-, oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder kalischen Pyrogalluslösung ähnlich.

Die durch das Kalium-Ferrooxalat bewirkten Reductionen sind um so interessanter, als andere derartige weitgehende Desoxydationen meistens nur durch alkalische Lösungen bewirkt werden. Mit diesem Salze aber treten sie nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei sauerer Reaction ein.[1]

Die Lösung des Kalium-Ferrooxalates stelle ich durch Kochen von Ferrooxalat mit einer 10 bis 30percentigen Lösung von Kaliumoxalat her, oder, was noch viel einfacher ist, durch Vermischen einer concentrirten Eisenvitriollösung mit soviel einer

---

1) Sobald man zu der Lösung des Kalium-Ferrooxalates zu viel Säure hinzufügt, scheidet sich körniges Ferrooxalat als gelber Niederschlag aus, weil Kaliumbioxalat nur ein geringes Lösungsvermögen für Ferrooxalat besitzt.

concentrirten Kaliumoxalatlösung, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit auflöst.

Diese Lösung bewirkt folgende Reactionen:

1. Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid und Silbernitrat werden vollständig zu Metall reducirt. Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber (auf welche Eisenvitriol ohne Wirkung ist) werden langsam, mit der Zeit aber und namentlich beim Erwärmen vollständig zu Silber reducirt; vorhergehendes Aussetzen dieser Verbindungen an das Licht bewirkt eine raschere Reduction derselben.[1] Noch mehr beschleunigt Wärme den Process.

2. Kupferacetat oder Kalium-Kupferoxalat wird sehr langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Kalium-Ferrooxalat zu Oxydul, ja selbst zu Metall reducirt.

3. Quecksilberchlorid damit erwärmt, scheidet metallisches Quecksilber aus.

4. Berlinerblau wird bei gewöhnlicher Temperatur in Ferrocyaneisenkalium, d. i. das sogenannte „weisse Kalium-Eisen-Cyanür", das sich beim Vermischen von Eisenvitriol mit Ferrocyankalium bildet, verwandelt. Die Entfärbung des frisch gefällten Berlinerblaues durch Kalium-Ferrooxalat tritt momentan ein. Diese Umwandlung des Berlinerblau in „Weiss" ist neu und kann zu einer neuen Darstellungsweise dieser Verbindung führen.

5. Turnbullblau wird ebenfalls durch Kalium-Ferrooxalat zu diesem weissen „Ferrocyaneisenkalium" reducirt. Sehr schön kann man diesen Process beobachten, wenn man zu einer concentrirten Ferrooxalatlösung Ferridcyankalium hinzufügt. Es bildet sich hiebei kein blauer, sondern der erwähnte weisse Niederschlag.[2]

---

[1] Das belichtete Bromsilber wird in wenigen Augenblicken durch Kalium-Ferrooxalat zu Metall reducirt, das vom Lichte nicht afficirte bei geeigneter Behandlung erst nach einer oder mehreren Stunden. Demzufolge wird dieses Salz zur Entwicklung von latenten Lichtbildern auf Bromsilber benützt. Über die Verwendung und Eigenthümlichkeiten des Ferrooxalat-Entwicklers bei photographischen Processen habe ich in der „Photographischen Correspondenz" 1879, Bd. 16, p. 223 sehr ausführlich berichtet.

[2] Durch diese Reaction erkläre ich auch folgenden merkwürdigen photochemischen Process: Ein mit überschüssigem Kalium-Ferridoxalat (dem smaragdgrünen oxalsaurem Eisenoxyd-Kali) und Ferrocyankalium erzeugter blauer Niederschlag von Turnbullblau wird im Lichte unter dem

6. Indigoblau wird durch Kalium-Ferrooxalat zu Indigoweiss reducirt; noch leichter werden Lösungen von Indigoblauschwefelsäure unter Bildung von Indigoweiss entfärbt. Dies ist das erste Beispiel einer raschen und vollständigen Reduction des Indigoblau durch ein sauer reagirendes Ferrosalz. — Pikrinsäure wird in der Wärme dadurch ebenfalls rasch reducirt.

Diese Beispiele zeigen, dass das Kalium-Ferrooxalat ganz eigenartige Reactionen bewirkt und viele Reductionsprocesse nur durch diese Verbindung oder unter anderen Modalitäten als durch andere ähnliche Körper eingeleitet und durchgeführt werden können, wesshalb es auch zu anderweitigen Versuchen ins Auge gefasst werden soll.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Jänner 1880.

Einflusse des überschüssigen Ferridsalzes allmälig weiss, im Dunklen aber, besonders beim Schütteln mit Luft, wieder blau; im Lichte tritt wieder Entfärbung ein u. s. f. Offenbar wird im Lichte das Kalium-Ferridoxalat zu Kalium-Ferrooxalat reducirt und dieses entfärbt das Berliner- oder Turnbullblau; das im Lichte secundär entstandene weisse Ferrocyaneisenkalium wird aber bekanntlich an der Luft wieder allmählig blau. Ich erhielt nach diesem Princip auf Papier directe positive Lichtbilder, konnte sie aber nicht fixiren.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker.

Von Dr. **J. M. Eder.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1880.)

Alle bekannten Methoden zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd sind theils unausführbar, theils sehr mangelhaft, sobald organische Substanzen zugegen sind. Titrirungen mit Hypermanganat und mit Zinnchlorür sind nicht ausführbar, weil etwa vorhandene organische Säuren in Mitleidenschaft gezogen werden; Bariumcarbonat fällt bei der Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure etc. kein Eisenoxyd und eben so verhält es sich mit anderen ähnlichen Methoden. Die Rose'sche Methode (Fällung mit Natriumgoldchlorid) führt wohl in vielen Fällen zum Ziele, wenn sie auch langwierig ist; in dem speciellen Falle der Anwesenheit von Oxalsäure gibt sie viel zu hohe Resultate. Meine Bestrebungen, eine bessere Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Ferrodsalzen neben Ferridsalzen zu finden, führten mich zu dem unten beschriebenen Verfahren.

Bei meiner Bestimmungsmethode ging ich von der Beobachtung aus, dass Kalium-Ferrooxalat in wenigen Augenblicken aus Silbernitratlösungen alles Silber metallisch ausfällt und umgekehrt eine Lösung des Kalium-Ferrooxalates durch überschüssiges Silbernitrat vollständig zu dem Ferridsalze oxydirt wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Silber. Den Verlauf dieses Processes studirte ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Mayer, von welchem auch ein Theil der unten mitgetheilten Beleg-Analysen herrührt.

Wird ein von freier Mineralsäure durch Neutralisation ziemlich befreites,[1] unorganisches oder organisches Eisenoxydulsalz mit überschüssigem neutralen Kaliumoxalat versetzt, so geht es in Kalium-Ferrooxalat über, welches ein sehr energisches Reductionsmittel ist. Dieses Ferrosalz zersetzt sich mit überschüssigem Silbernitrat oder Silberoxalat glatt nach der Gleichung

$$2FeO + Ag_2O = Fe_2O_3 + 2Ag.$$

Es entspricht demnach Ein Atom Silber Einem Molekül Eisenoxydul, oder

a) 1 Grm. Ag = 0·6666 FeO oder = 0·5185 Fe (als Oxydul vorhanden),

b) 1 Grm. AgCl = 0·5017 FeO oder = 0·3902 Fe (als Oxydul vorhanden).

Dem ausgeschiedenen metallischen Silber sind Silberoxalat oder sonstige unlösliche Silberverbindungen beigemengt, von welchen es durch den Zusatz von überschüssigem Ammoniak befreit werden kann; dieses löst die fremden Silberverbindungen auf und lässt das Metall (eventuell mit Eisenoxyd verunreinigt) zurück. Durch die alkalische Reaction wird ausserdem noch die Reaction zwischen Eisenoxydul und dem Silbersalz in den letzten Spuren mit Sicherheit zu Ende geführt. In dem eisenhältigen gewaschenen Silberniederschlag kann das Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure mit Leichtigkeit bestimmt werden.

Mitunter kommt es vor (z. B. bei der Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure), dass das metallische Silber sich nicht gut absetzt und durch das Filter geht; beim Versuche, den Niederschlag auszuwaschen, geht dann eine tintenartige Flüssigkeit durch die Poren des Filters. In diesem Falle ist es unmöglich, die Bestimmung durchzuführen, wenn nicht der folgende Kunstgriff angewendet wird. Zu der schon mit Ammoniak versetzten

[1] Bei der Anwesenheit von viel freier Säure, selbst Essigsäure oder Oxalsäure, scheidet sich aus dem Kalium-Ferrooxalat ein Niederschlag von Ferrooxalat aus; dieses wirkt nicht mehr so stark reducirend, wie das Doppelsalz und man läuft Gefahr, dass die Reaction unvollständig verläuft. Eine alkalische Reaction soll vermieden werden; wenn sie auch nicht viel schadet, so ist sie doch störend, weil sich (vor dem Zusatz von Silbernitrat) Eisenoxydul abscheiden kann.

Flüssigkeit wird etwas Chlorammoniumlösung hinzugefügt, wodurch sich das reducirte Silber zusammenballt und leicht auf dem Filter gesammelt und gewaschen werden kann, wenn man dem Waschwasser etwas Chlorammonium und Ammoniak zusetzt.

Enthält die zu untersuchende Eisenlösung eine hinlängliche Menge von Weinsäure, so scheidet die successive mit Kaliumoxalat, Silbernitrat und Ammoniak versetzte Lösung reines metallisches Silber aus, welchem nur minimale, kaum wägbare Spuren von Eisenoxyd beigemengt sind. In diesem Falle braucht man den Niederschlag bloss abzufiltriren und das gewaschene Silber direct als Metall zu wägen, ohne es zuvor in Chlorsilber überzuführen.

Durch diese Modification gestaltet sich die Methode bedeutend einfacher. Die zu analysirende, nicht stark sauere Lösung wird mit reichlich überschüssigem, neutralem Kaliumoxalat, ferner mit Silbernitratlösung versetzt und einige Minuten sich selbst überlassen; dann wird eine hinlängliche Menge Weinsäure (um die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak zu verhindern) und schliesslich überschüssiges Ammoniak hinzugefügt. Etwas Salmiak befördert das Zusammenballen des feinzertheilten Niederschlages, welcher (wie oben beschrieben) mit salmiak- und ammonhältigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der Menge des metallischen Silbers berechnet man die Menge des Eisenoxyduls; zur völligen Sicherheit kann das metallische Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure in Chlorsilber übergeführt und als solches gewogen werden.

Ich erwähne ausdrücklich, dass die mit Silbernitrat vermischte Lösung von organischen Eisenverbindungen im starken Lichte zerlegt wird. Trotzdem ist die beschriebene Methode nicht lichtscheu. Die photochemische Zersetzung des Silberoxalates, welches Salz sich hauptsächlich bildet, ist im zerstreuten Tageslicht sehr gering, ebenso die der ammoniakalischen Silberverbindungen. Viele der unten angeführten Analysen wurden ohne besondere Vorsichtsmassregeln am Tageslicht vorgenommen, ohne dass andere Resultate erhalten wurden, als bei dem Arbeiten bei Lichtausschluss. Immerhin soll man sich vor hellem Lichte in Acht nehmen und auch bei der Filtration das Licht durch Überkleben des Trichters mit schwarzem Papier und Bedecken desselben schwächen.

Die Methode ist auch bei der Anwesenheit von Chloriden durchführbar. Wenn diese zugegen sind geschieht die Reduction des Silbersalzes (Chlorsilbers) erst nach dem Zusatze von Ammoniak vollständig; es ist in diesem Falle besser, so viel Silbernitrat zuzusetzen, dass sich ein reichlicher Überschuss davon vorfindet.

Nur bei sehr genauen Analysen mag die Vornahme der Operation in einer Kohlensäure-Atmosphäre nöthig sein. Wir finden diese Vorsicht für überflüssig, wenn man nach dem Versetzen der Eisenoxydullösung mit Kaliumoxalat sofort Silbernitrat zusetzt, damit das Kalium-Ferrooxalat an der Luft sich nicht oxydiren kann. Die Wechselwirkung zwischen dem Kalium-Ferrooxalat und dem Silbernitrat geht so rasch vor sich, dass der Sauerstoff der Luft inzwischen keine Oxydation bewirkt.[1]

Es ist bemerkenswerth, dass auch eine Lösung von Ferrosulfat nach dem Versetzen mit Silbernitrat und Ätzammoniak eine gleichwerthige Menge von Silber fällt, welche nach dem Abfiltriren und Umwandeln in Chlorsilber nach der obigen Gleichung eine Berechnung des Eisenoxyduls gestattet. Jedoch scheint diese Reaction weniger glatt und nicht so vollständig zu verlaufen, als wenn Kaliumoxalat zugegen war und dadurch Kalium-Ferrooxalat gebildet wurde.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode liegen darin, dass die den zu untersuchenden Eisenverbindungen beigemengten organischen Substanzen weder für sich, noch mit Ammoniak aus Silbersalzen in der Kälte metallisches Silber reduciren dürfen, wenn die Resultate der Analyse genau sein sollen.

Die hier mitgetheilten Analysen zeigen die Genauigkeit der Methode, sobald das Eisenoxydul neben Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Rohrzucker oder Gemengen dieser Substanzen vorhanden ist, gleichgiltig ob Eisenoxyd oder Chloride zugegen sind oder nicht.

I. Ferrosalz bei Gegenwart von Oxalsäure:

a) Eisen 0·1560 Grm.; Chlorsilber 0·3982 Grm.; gefunden 0·1553 Grm. Eisen. — Verlust 0·0007 Grm.

[1] Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung des metallischen Eisen- oder Eisendoppelsalzes zu den Beleganalysen in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen wurde. Bei der Fällung etc. wurde an freier Luft gearbeitet.

b) Eisen 0·1134 Grm.; Chlorsilber 0·2875 Grm.; gefunden 0·1122 Grm. Eisen. — Verlust 0·0012 Grm.

II. Ferrosalz mit dem 5- bis 6fachen Eisenchlorid vermischt bei Gegenwart von Oxalsäure:

Eisen 0·0946 Grm.; Chlorsilber 0·2375 Grm.; gefunden 0·0927 Grm. Eisen. — Verlust 0·0019 Grm.

III. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure:

a) Ferroammoniumsulfat (Eisendoppelsalz) 0·4566 entsprechend 0·0652 Eisen; Silber 0·1230; gefunden 0·0637 Eisen. — Verlust 0·0015.

b) Eisen 0·1346; Silber 0·2584; gefunden 0·1340 Eisen. — Verlust 0·0006.

IV. Ferrosalz bei Gegenwart von Citronensäure:

Eisen 0·1606; Chlorsilber 0·4102; gefunden 0·1601 Eisen. — Verlust 0·0005.

V. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäuren und Citronensäure:

Eisendoppelsalz 0·4576 entsprechend 0·0653 Eisen; Silber 0·1236; gefunden 0·0641 Eisen. — Verlust 0·0012.

VI. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure und Rohrzucker:

Eisendoppelsalz 0·4659 entsprechend 0·0665 Eisen; Silber 0·1290; gefunden 0·0668 Eisen. Das in Chlorsilber übergeführte Silber wog 0·1705, welches 0·0664 Eisen entspricht. — Verlust 0·0001.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beschriebene Methode befriedigende und genaue Resultate gibt.

Die Versuche, das erwähnte Princip auf die Bestimmung von Uranoxydul neben Uranoxyd anzuwenden, führten vorläufig zu negativen Resultaten.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Jännner 1880.

Über das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak.

Von Dr. E. v. Sommaruga.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1880.)

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Verhalten des Isatins gegen Ammoniak [1] liessen es mir wünschenswerth erscheinen, bei einfacher constituirten Körpern, als das Isatin ist, dieselbe Reaction zu studiren, um auf diesem Wege Anhaltspunkte für die Constitution des Isatins zu gewinnen; da ja diese trotz der von Shadwell und Claisen ausgeführten Synthese [2] und der neueren Arbeiten Baeyer's über die Körper der Indigogruppe [3] mir noch nicht endgiltig sichergestellt erscheint.

Da ich nun das Isatin, gleichwie den Indigo, für ein Chinon glaubte ansehen zu dürfen, so waren es die einfachst constituirten Chinone, die in der gedachten Richtung in Betracht zu ziehen waren. Die Chinone sind selbst offenbar von verschiedener Constitution, und ist dies auch von Zincke [4] und in gleichem Sinne von mir selbst [5] hervorgehoben worden; insbesondere hat Zincke darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Chinone gegen Ammoniak ein so verschiedenartiges sein dürfte, dass hiedurch die Bindungsverhältnisse der Sauerstoffatome in den Chinonen zu ermitteln möglich sein dürfte.

Ich selbst hatte die ganz gleiche Überzeugung gewonnen, und wollte zunächst die leichtest beschaffbaren Chinone, nämlich Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen, nachdem ein in seiner Constitution

---

[1] Wr. Akad. Ber. 76, Juli-Heft und ib. 77, Mai-Heft.
[2] Berl. Ber. 1879, 350.
[3] Berl. Ber. 1878, 1228 und 1296; ib. 1879, 1309.
[4] Berl. Ber. 1878, 1999.
[5] Berl. Ber. 1879, 979.

von diesen Körpern bestimmt abweichender Körper, das Anthrachinon, schon von Liebermann[1] in Bezug auf sein Verhalten gegen Ammoniak war untersucht worden.

Zunächst begann ich mit dem Phenanthrenchinon, nachdem Herr Dr. G. Schultz die Freundlichkeit gehabt hatte, mir mitzutheilen, dass er die von ihm in Gemeinschaft mit Anschütz begonnene Untersuchung[2] dieses Körpers nicht fortzusetzen gedenke; sondern mir den Gegenstand, insoweit Zincke sich nicht desselben angenommen habe, überlassen wolle. Zincke hat nun im Vereine mit seinen Schülern[3] neuerdings vorläufige Mittheilungen gerade über die von mir vorzunehmenden drei Chinone gemacht, so dass ich mich veranlasst sehe, diesen Gegenstand nicht weiter zu verfolgen, sondern die beim Phenanthrenchinon vorerst gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

Über die Producte, die durch die Einwirkung von Ammoniak aus Phenanthrenchinon unter verschiedenen Umständen entstehen, liegen mehrere, jedoch meist unvollständige Angaben vor. Graebe gibt in einer Abhandlung über Chrysochinon[4] ganz kurz an, durch wässeriges Ammoniak aus Phenanthrenchinon zwei Körper $C_{14}H_{11}N_2O_2$[5] und $C_{28}H_{16}N_2$ erhalten zu haben, ohne sonst nur irgend etwas näheres zu erwähnen. Einige Jahre später haben Anschütz und Schultz[6] mitgetheilt, dass durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, wenn zunächst nicht unter höherem Drucke operirt wird, ein Körper entsteht, dem die Formel $C_{14}H_9NO$ zukommt, und der, gemäss seiner Rückverwandlung in das Chinon unter dem Einflusse von heisser Salzsäure, als das Imid des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8\begin{matrix}=O\\=NH\end{matrix}$ erkannt wurde. Die genannten Autoren fanden ferner, dass bei Einwirkung von Ammoniak unter höherem Drucke aus dem Phenanthrenchinon ein schön grün-

---

[1] Liebermann und Troschke, Berl. Ber. 1875, 379.

[2] Ann. Chem. Pharm. 196, 54.

[3] Berl. Ber. 1879, 1641.

[4] Berl. Ber. 1874, 785.

[5] Diese Formel ist an sich unrichtig, da die Zahl der Wasserstoffatome unpaar, die der übrigen Atome paar ist.

[6] L. c.

gefärbter Körper entstehe, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, über den sie aber ebenfalls keine näheren Mittheilungen machten.

Weiters gaben sie noch an, in der alkoholischen Lösung seien neben grösseren Mengen unveränderten Phenanthrenchinons ein Harz und eine krystallisirbare Verbindung von basischen Eigenschaften enthalten, von welch letzterer sie das Acetat und Nitrat kurz beschreiben. Analysen der Basis und des in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslichen Körpers werden indess keine mitgetheilt.

In der erwähnten vorläufigen Mittheilung[1] bestätigt nun Zincke im Wesentlichen die Ergebnisse der Untersuchung von Anschütz und Schultz, und findet die eine der von Graebe gefundenen Formeln, nämlich die Formel $C_{28}H_{16}N_2$, als annähernd auf die in Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Verbindung passend.

Was nun meine eigenen Versuche mit dem Phenanthrenchinon betrifft, so habe ich, um die Bildung des Chinonimids zu vermeiden, gleich von vorneherein unter ziemlich bedeutendem Drucke operirt, und dabei stets die gleichen Reactionsproducte erhalten, so dass ich wohl sagen kann, dass für die von mir eingehaltene Temperatur die Reaction eine der Qualität, wie Quantität der entstehenden Producte nach ganz constante ist.

Wie bei dem Isatin arbeitete ich stets mit grösseren Mengen (70—100 Grm.) auf einmal, übergoss dieselben mit circa der zehnfachen Menge starken Alkohols und leitete nun getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Hiebei war die Bildung des von Anschütz und Schultz, wie auch von Zincke erwähnten Phenanthrenchinonimids zu beobachten, indem die geringe Erwärmung, die beim Einleiten des Ammoniaks in den Alkohol eintrat, schon hinreichend war, diese theilweise Elimination des Sauerstoffes aus dem Chinon zu bewirken. Die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung wurde sammt den reichlich darin suspendirten Krystallen des Chinonimids in einen Frankland-schen Digestor eingefüllt, und dieser sodann in einem Wasserbade mit constantem Niveau durch 36 Stunden auf die Kochtemperatur

[1] L. c.

des Wassers erhitzt. Längeres Erhitzen ist überflüssig, indem ich mich bei verschiedenen Vorversuchen in Glasröhren davon überzeugt hatte, dass eine längere Dauer des Erhitzens keinen Unterschied in den Reactionsproducten bedingt. Dass die Reactionsproducte qualitativ, wie quantitativ dieselben waren, erwähne ich darum ausdrücklich, weil Anschütz und Schultz in ihrer oben citirten Abhandlung angeben, dass sie unter nicht näher festzustellenden Bedingungen den in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslichen Körper erhalten hätten, indess ich denselben stets beobachtete.

Bezüglich des Rohmaterials will ich noch erwähnen, dass ich anfangs mit käuflichem Phenanthrenchinon arbeitete, das offenbar aus einer Eisessiglösung mit Wasser gefällt war, und nicht besonders schön aussah. Ich schrieb auch den vermeintlichen Verunreinigungen des Präparates es zu, dass mehrere der Reactionsproducte ganz unglaubliche Schwierigkeiten bezüglich ihrer Reindarstellung boten. Später verwendete ich ein aus Alkohol umkrystallisirtes Präparat, das in schönen Nadeln krystallisirt war, den richtigen Schmelzpunkt und auch die von der Theorie geforderten Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigte,[1] ohne dass sich die Schwierigkeiten, die ich eben angedeutet habe, nennenswerth verringert hätten. Vielmehr zeigte es sich, dass die Reaction zwischen Phenanthrenchinon und Ammoniak eine ungemein complicirte, die Zahl der entstehenden Körper eine relativ grosse und von der Bildung grosser Mengen harziger Producte begleitete ist.

War die Reaction zwischen dem Chinon und Ammoniak nach 36-stündigem Erhitzen beendet, so wurde der Digestor erkalten gelassen und geöffnet; der Inhalt bestand nun aus einer noch intensiv nach Ammoniak riechenden, gelbbraun gefärbten Lösung und einer reichlichen Ausscheidung von Krystallen, die schmutziggelb bis gelbbraun gefärbt waren, und im Wesentlichen die Eigenschaften besassen, die Anschütz und Schultz von dem in Schwefelsäure löslichen Körper angegeben haben.

---

[1] 0·3003 Grm. gaben 0·1045 H_2O und 0·8872 CO_2; diess entspricht 80·57 C und 3·86 H; die Theorie verlangt 80·77 C und 3·85 H.

a) Alkoholische Lösung.

In ihr sind zum mindesten zwei krystallisirbare Körper neben einer überaus grossen Menge von einem braunen Harze gelöst, dessen ebenfalls Anschütz und Schultz schon Erwähnung gethan haben. Zur Gewinnung der beiden ersteren verfuhr ich nun folgendermassen. Zuerst wird die, von den in Alkohol unlöslichen Krystallen (*b*) abfiltrirte Lösung durch möglichst weit fortgesetzte Destillation von Alkohol befreit, und die noch heisse Lösung sodann in eine Schale ausgegossen. Beim Abkühlen und längeren Stehen scheidet sich daraus jenes braune Harz aus, von dem Anschütz und Schultz angeben, es bestände grösstentheils aus unverändertem Phenanthrenchinon. Aus dieser, sehr wenig anregend aussehenden Harzmasse kann man durch Behandlung mit kaltem Alkohol die Hauptmenge des Harzes, sowie den einen krystallisirbaren Körper, von dem ich schon in meiner vorläufigen Notiz erwähnte, dass er basische Eigenschaften besitze, ausziehen, indess ein zweiter krystallisirbarer Körper dabei ungelöst zurückbleibt. Wird dieser Rückstand — seine Menge betrug bei Verarbeitung von 200 Grm. Chinon nur wenige Gramm — sodann in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und stehen gelassen, wenn nöthig das Umkrystallisiren noch ein- bis zweimal wiederholt, so erscheint er in kleinen, flachen Nadeln von gelblicher Farbe; er ist in Chloroform, Äther, Benzol nicht löslich, nur wenig löslich in Aceton, und konnte durch keinerlei Versuche, ihn zu reinigen, farblos erhalten werden. Ich muss sonach die gelbe Farbe des Körpers als eine wesentliche Eigenschaft desselben ansehen. Sein Schmelzpunkt wurde zu 282° C. bestimmt.

Für die Analyse wurde er anhaltend bei 150° C. getrocknet, da er, wie fast alle hier noch zu beschreibenden Derivate des Phenanthrenchinons, das Lösungsmittel, aus dem er krystallisirt wurde, mit grösster Hartnäckigkeit festhält.

Bei der Analyse ergaben

0·2584 Grm. Substanz 0·7682 CO_2 und 0·1102 H_2O
0·2670 „ „ 0·7932 „ „ 0·1095 „
0·2591 „ „ 24 CC. N bei 19·6° und 745·6 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

C.....	81·08	81·02	—
H.....	4·73	4·56	—
N.....	—	—	10·02

und somit der Formel $C_{28}H_{19}N_3O$, die verlangt

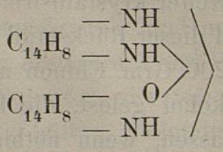
C.....	81·35
H.....	4·60
N.....	10·17

Die Bildung dieses Körpers wird ausgedrückt durch die Gleichung

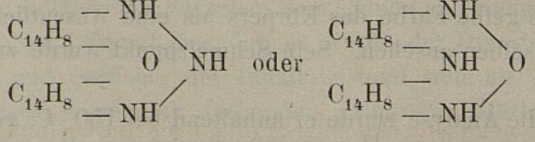
$$2C_{14}H_8O_2 + 3NH_3 = 3H_2O + C_{28}H_{19}N_3O.$$

Dieser empirischen Formel entsprechen mindestens die nachfolgenden drei rationellen Formeln in einfacher Weise:

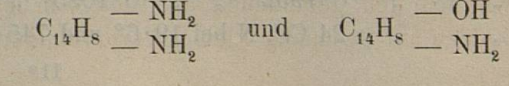
Entweder besteht der neue Körper aus ungleichen Resten zweier Phenanthrenchinonmolecüle, wie dies die Formel



ausdrückt, das heisst, es ist das eine Atom Sauerstoff nur an einem Phenantrenreste angelagert, oder nicht. In dem letzteren Falle sind zwei einfache Formeln denkbar, und zwar



die sich nur durch die relativen Plätze unterscheiden, an denen die NH-Gruppen und das Sauerstoffatom sitzen. Die erste, unsymmetrische Formel lässt einen viel leichteren Zerfall des Moleküls unter dem Einflusse nascirenden Wasserstoffes voraussehen, als die beiden letzteren, und es müssten die zwei Verbindungen



als das Resultat dieser Spaltung erwartet werden. Die beiden symmetrischen Formeln lassen dagegen einen grösseren Widerstand des Körpers gegenüber nascirendem Wasserstoffe erwarten.

Die kleine, mir zur Verfügung stehende Menge des neuen Körpers wurde, um mindestens einigermassen seine Constitution festzustellen, in Eisessig gelöst, die heisse Lösung soweit mit Wasser verdünnt, dass eben noch keine Fällung eintrat und nun Zinkstaub hinzugefügt. Nachdem einige Zeit die Wasserstoffentwicklung angedauert hatte, wurde in Wasser gegossen. Hiebei schieden sich blendend weisse Flocken aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser von Essigsäure und essigsaurem Zink befreit wurden. Nach dem Trocknen wurde sodann die Masse in Alkohol aufgenommen, und liess sich, wie ich gleich erwähnen will, scheinbar in zwei verschiedene Substanzen zerlegen, von denen die eine leichter in den Alkohol überging als die andere. Jede der beiden Fractionen wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei wurde die leichter lösliche Portion von der gleichen Farbe, wie der ursprüngliche Körper erhalten, sie erschien unter dem Mikroskope in ganz ähnlichen kleinen Nadeln, besass auch einen Schmelzpunkt, der nur um weniges niedriger lag, als derjenige der ursprünglichen Substanz. Zur Analyse wurde sie bei 130° C. getrocknet und es lieferten

0·2212 Grm. Substanz 0·6539 CO_2 und 0·0913 H_2O
0·2948 „ „ 24·5 CC. N bei 17° C. und 761·2 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

C . . 80·62 —
H . . 4·58 —
N . . — 9·67,

auf welche sich keine einfachere Formel, als nur wieder $C_{28}H_{19}N_3O$ berechnen lässt, welche verlangt

C . . . . . 81·35
H . . . . . 4·60
N . . . . . 10·17

und glaube ich richtig zu gehen, wenn ich die geringere Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den von der Theorie geforderten Zahlen auf Rechnung kleiner Verunreinigungen oder

eines gewissen Betrages doch noch zurückgehaltenen Alkohols setze. Zu einer nochmaligen Reinigung und Analyse fehlte mir das Material.

Die in Alkohol schwerer lösliche Fraction erschien von etwas lichterer Farbe, wie der ursprüngliche Körper; sie stellte Krystallkörnchen dar, besass einen Schmelzpunkt, der bei ungefähr 290° C.[1] lag, und wurde gleichfalls bei 130° C. getrocknet der Analyse unterzogen.

Es gaben

0·2331 Grm. Substanz 0·6946 CO_2 und 0·0992 H_2O
0·2625 „ „ 23·3 CC. N bei 14·0° C. und 760·3 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

			Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3O$
C	81·26	—	81·35
H ...	4·72	—	4·60
N	—	10·47	10·17

und erweisen diese Fraction als einen recht reinen, unveränderten Körper von der mitgetheilten Formel, so dass also durch Zinkstaub in Eisessiglösung keine Einwirkung erzielt worden ist.

Hiemit scheint die erste der oben mitgetheilten Formeln, das ist die unsymmetrische, als nicht zutreffend ausser Betracht zu kommen; welche von den beiden symmetrischen Formeln dagegen für diesen Körper die richtige ist, lasse ich selbstredend unentschieden. Ich will diese neue Substanz bis auf weiteres als Diphenanthrenoxytriimid bezeichnen.

Die Darstellung der oben erwähnten zweiten, krystallisirbaren Substanz, die basische Eigenschaften besitzt, und bei der Behandlung der, aus der ursprünglichen alkoholischen Lösung erhaltenen, Harzmasse mit kaltem Alkohol zugleich mit dem Harze in Lösung geht, ist ungemein schwierig. Ihre Menge ist zudem eine so geringe, dass ich, so wie Anschütz und Schultz, wohl im Stande war, einige ihrer Eigenschaften festzustellen, durch mehrere Analysen,

[1] Ordentliches, glattes Schmelzen zeigen alle diese Körper nicht, sie sintern zuerst zusammen. Überdies lassen die hohen Temperaturen, bei denen diese Erscheinungen eintreten, den Werth solcher Schmelzpunktsbestimmungen überhaupt etwas problematisch erscheinen.

die nicht scharf zu irgend einer Formel passen, indess nahezu um die ganze verfügbare Menge gekommen bin. Über diesen Körper bin ich nur im Stande, folgende Angaben machen zu können.

Aus der durch kalten Alkohol erhaltenen Lösung, die von dem zuvor beschriebenen Diphenanthrenoxytriimid abfiltrirt worden war, kann man die basische Verbindung auf mehrfache Weise erhalten. Einmal versuchte ich es derart, dass die alkoholische Lösung nach ziemlich weitgehender Concentration in Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt war, eingegossen und damit aufgekocht wurde. Dabei schied sich die grosse Menge des Harzes in Form eines in siedendem Wasser knetbaren Klumpens ab, aus dem die Salzsäure wohl scheinbar nennenswerthe Mengen eines Hydrochlorates löste; doch wurde selbst bei oftmaligem Auskochen des Harzes nur eine minimale Menge davon gewonnen. Das salzsaure Salz fiel aus der erkaltenden Lösung in roth gefärbten Nadeln aus, und konnte aus ihm die freie Basis durch Ammoniak in Form von röthlichen Flocken gefällt werden, wie dies in der Abhandlung von Anschütz und Schultz, sowie auch meiner vorläufigen Mittheilung erwähnt ist. Die Reinigung der Flocken nahm ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle vor, und half auch noch dadurch nach, dass ich gelegentlich wieder in ein Salz, und zwar das Nitrat, verwandelte. Dieses fällt nämlich aus einer siedend heissen, wässerigen Lösung, die fast neutral ist, auf Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure in mikroskopischen, körnigen Kryställchen aus; doch wollten nennenswerthe Mengen der Basis sich nicht gewinnen lassen.

Um das oftmalige Auskochen der Harzmasse mit Salzsäure hältigem Wasser zu umgehen, behandelte ich den oben erwähnten Harzklumpen auch mit Benzol, das das Harz und die Base löst, letztere beim Abkühlen indess, freilich in einer noch höchst unreinen Form ausfallen lässt. Doch war diese Ausscheidung für eine Darstellung des Hydrochlorates um so viel geeigneter, dass ich wenigstens die für einige Analysen erforderliche Substanzmenge gewinnen konnte. Den Alkohol hält diese Verbindung auch mit grosser Energie zurück, und diesem Umstande muss ich auch die geringe Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit irgend welchen, auf eine einfache Formel berechenbaren, beimessen; relativ am besten

stimmen die gefundenen Werthe auf die Formel eines Phenanthrendiimids $C_{14}H_8(NH)_2$, dem zwei Moleküle Krystallalkohol anhaften würden.[1]

Da es mir für meine übrigen Versuche über das Isatin von keinem Interesse ist, die Reaction des Ammoniaks auf Phenanthrenchinon noch weiter zu verfolgen, so habe ich auch darauf verzichtet, das hier wohl vorliegende Diimid dadurch reichlicher entstehen zu machen, dass ich bei der Einwirkung des Ammoniaks höhere Temperaturen als die Kochhitze des Wassers in Anwendung gebracht hätte. Ich habe Grund zu vermuthen, dass unter solchen Umständen eine reichlichere Bildung der basischen Verbindung zu erwarten steht.

Die Hauptmenge der in der ursprünglichen alkoholischen Lösung enthaltenen Substanzen ist das erwähnte braune Harz, das beinahe die Hälfte des angewandten Phenanthrenchinons beträgt, aber kein Phenanthrenchinon[2] mehr ist.

b) Rückstand von der alkoholischen Lösung.

Der von der ursprünglichen alkoholischen Lösung abfiltrirte Rückstand enthält nur Spuren von Substanzen, die in Alkohol löslich sind, und zwar sind es, wie es scheint, zwei Körper, die durch mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst werden. Der eine krystallisirt in schönen, breiten, braunen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 247° C., der andere in feinen, wolligen Nadeln; diese letzteren sind schwach gelblich gefärbt und schmelzen bei 248° C. Beide Verbindungen wurden in so geringer Menge erhalten, dass an eine Untersuchung derselben nicht gedacht werden konnte. Selbst wenn mehrere Kilos Phenanthrenchinon in Arbeit genommen würden, hätten sich nur wenige Gramm dieser beiden Körper gewinnen lassen. Die Hauptmenge der krystallisirten Reactionsproducte bestand somit aus jenem Körper, von dem Anschütz und Schultz gefunden hatten, dass er in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sei, dem sie ferner die Formel $C_{14}H_{10}N_2$ wenigstens annähernd entsprechend[3] fanden. Dieses

[1] Der Schmelzpunkt meines Präparates liegt über 285° C.

[2] Anschütz und Schultz erklärten es dafür.

[3] Ann. Chem. 196, 55; es wurde nur C und H bestimmt.

Reactionsproduct macht mehr als die Hälfte des angewendeten Phenanthrenchinons aus; aus 210 Grm. Chinon wurden 120 Grm. von diesem Körper erhalten. Derselbe ist aber kein einheitlicher, sondern besteht, wie Zincke[1] schon angegeben hat, aus zwei verschiedenen Substanzen, die durch Eisessig von einander getrennt werden können. Von der in Eisessig unlöslichen Verbindung wurden 42 Grm. erhalten, indess die Differenz, das ist 78 Grm., in Eisessig löslich waren. Die vollständige Trennung der beiden Körper ist nur durch wiederholtes Auskochen des Gemenges mit neuen Mengen Eisessigs möglich, und aus diesen kochendheiss filtrirten, dunkelbraun gefärbten Lösungen erhält man den löslichen Körper, der indess nicht, wie Zincke angibt, basische Eigenschaften besitzt, auf folgende Weise: Die Filtrate setzen, selbst bei langem Stehen, nicht die Spur einer krystallisirten Substanz ab, indem die reichlich gelösten Verunreinigungen die Krystallisation ganz ausserordentlich hindern. Destillirt man indess die Eisessiglösung sehr weit ab, so beginnt die Flüssigkeit plötzlich zu stossen, und entfernt man nun den Kolben vom Feuer, kühlt ihn überdies durch auffliessendes Wasser ab, so fallen binnen sehr kurzer Zeit reichliche Mengen harter, kleiner, noch stark gelbgefärbter Krystalle heraus. Diese trennt man mit einer Wasserluftpumpe von der nun fast schwarz gefärbten Mutterlauge, wäscht die Krystalle mit kaltem Eisessig, in dem sie kaum löslich sind, gut ab, um durch neuerliche Destillation das Filtrat zu neuen Ausscheidungen von Krystallen zu bringen.

Auf diesem umständlichen Wege gelang es mir, nahezu die ganze Menge der in die Eisessiglösung gegangenen Substanz zu gewinnen. Die Reinigung derselben bot aber im Anfange noch Schwierigkeiten, wie ich nicht leicht ähnliche gefunden habe. Die gelbe von Verunreinigungen herrührende Farbe lässt sich den Krystallen durch Kochen mit Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. nicht benehmen, und nur unter Aufopferung sehr beträchtlicher Mengen an Substanz gelang es mir durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, dem stets entsprechende Mengen von vorzüglich entfärbender Thierkohle zugesetzt wurden, rein weiss gefärbte Krystalle zu erhalten. Die aus den unreinen

[1] Berl. Ber. 1879, 1643.

Lösungen erhältlichen harten Krystallkörner kamen aus reinen Lösungen nicht mehr zum Vorscheine, sondern ich erhielt aus solchen den Körper stets nur in der Form mikroskopischer, zugespitzter Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° C. liegt. Da die Substanz den Eisessig mit grösster Hartnäckigkeit zurückhält, wurde sie für die Analyse entweder anhaltend bei 150° C. getrocknet, oder mit Wasser ausgekocht, getrocknet, mit Äther gewaschen und schliesslich noch bei 100° C. getrocknet.

Es ergaben

0·2717 Grm. Substanz 0·8130 CO_2 und 0·1247 H_2O
0·2451 „ „ 23·0 CC. N bei 24·0° C. und 743·5 Mm.
0·2848 „ „ 0·8487 CO_2 und 0·1154 H_2O
0·2575 „ „ 0·7665 „ „ 0·1060 „

Hieraus berechnen sich

C.....	81·60	—	81·27	81·18
H.....	5·09	—	4·50	4·59
N.....	—	10·28	—	—

Diese Zahlen entsprechen verschiedenen Bereitungen der neuen Substanz.

Da es langer Zeit bedurfte, bis die selbst höchst concentrirten Eisessiglösungen nennenswerthe Mengen von Krystallen abschieden, so versuchte ich es, aus solchen Lösungen durch Eingiessen in verdünnten Alkohol die Substanz rascher rein zu gewinnen, und zwar zeigte es sich hiebei, dass eine drei- bis viermalige Wiederholung des Lösens in Eisessig, Entfärbens mit Thierkohle und Fällens mit Alkohol genügte, um ein reines Product zu erhalten. Nach dieser Art der Reinigung wurde der Körper auch nicht in den vorhin erwähnten nadelförmigen Krystallen erhalten, sondern in der Form der aus den unreinsten Lösungen erhaltenen Körner. Der Schmelzpunkt lag wieder über 300° C. und wurde die Substanz für die Analyse ebenfalls bei 150° C. getrocknet. Es ergaben

0·2611 Grm. Substanz 0·7780 CO_2 und 0·1115 H_2O
0·2802 „ „ 25·6 CC. N bei 16·5° C. und 745·5 Mm.

Dies entspricht

C.....	81·26	—
H.....	4·74	—
N.....	—	10·40.

Ungleich leichter als diese Art der Reinigung erwies sich schliesslich die folgende. Versucht man nämlich, diesen Körper mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu reduciren, so gelingt dies zwar nicht; dafür verwandelt aber nascirender Wasserstoff selbst ein recht unreines Product in kürzester Zeit derart, dass beim Eingiessen der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung in wässerigen Weingeist nahezu schon beim ersten Male eine blendend weisse Substanz erhalten wird. Ich trug anfänglich natürlich Bedenken, dieses Mittel zur Reinigung in Anwendung zu bringen, da aus Gründen, die weiter unten besprochen werden sollen, die Entstehung eines Körpers, auf den die mitgetheilten analytischen Daten stimmen, sogar einige Zweifel erwecken dürfte. Da sich indess nach einigen Analysen die Thatsache, dass nascirender Wasserstoff nur reinigend, nicht aber reducirend wirkt, bestätigte, so wurde die Hauptmenge der neuen Substanz so, wie selbe von den ersten Krystallisationen vorlag, mit Wasserstoff behandelt und durch einmalige Wiederholung der Operation ein Product erhalten, das bei der Analyse (bei 130° C. getrocknet) ergab:

aus 0·3118 Grm. Substanz 0·9272 CO_2 und 0·1345 H_2O
0·3100 „ „ 29·5 CC. N bei 29° C. und 746·9 Mm.

Diese Zahlen entsprechen

C....81·10 —
H.... 4·79 —
N.... — 10·26.

Das Mittel sämmtlicher Analysen ergibt sich sonach zu

C....81·28
H.... 4·74
N....10·31

und entspricht dies der gleichen Formel, die für den in Alkohol löslichen Körper, das erwähnte Diphenanthrenoxytriimid, gefunden wurde, nämlich der Formel $C_{28}H_{19}N_3O$, die ja verlangt

C....81·35
H.... 4·60
N....10·17.

Dieser Körper ist mit dem früher erwähnten bestimmt nicht identisch, da er in reiner Form nicht gelb, sondern weiss, in Alkohol selbst beim Kochen nur spurenweise löslich ist, zudem einen Schmelzpunkt besitzt, der über 300° C. liegt, während das Diphenanthrenoxytriimid bei 282° C. schmilzt. Diesem, dem eben genannten Körper isomeren Producte muss dann wohl die andere der oben aufgestellten symmetrischen Structurformeln zukommen, und steht diese dann auch mit der erwähnten Thatsache, dass nascirender Wasserstoff ohne Wirkung ist, im besten Einklange. Ich will diesen Körper einfach als Isodiphenanthrenoxytriimid bezeichnen.

Der in Eisessig unlösliche Körper erwies sich so, wie das von Anschütz und Schultz untersuchte Gemenge dieses Körpers und des eben vorhin beschriebenen, als in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure unlöslich. Wird concentrirte Schwefelsäure auf den Körper gegossen, so färbt sie sich, insoweit selbst nur Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, roth und erst, wenn grössere Mengen der Säure in Anwendung kommen, blau. Umgekehrt verändert beim Hinzukommen von nur wenig Wasser die blaue Schwefelsäurelösung ihre Farbe in roth, und auf Zusatz weiterer Mengen von Wasser fällt erst der Körper in graulich grünen Flocken heraus. Die Löslichkeit in Schwefelsäure ist eine Eigenschaft, die nur wenig geeignet ist, den Körper in analysenreiner Form zu gewinnen; man erhält ihn indess sehr leicht, wenn auch immerhin mit erheblichen Verlusten, völlig rein, wenn man ihn einer mehrmaligen Sublimation unterwirft. Da die hiezu erforderliche Temperatur eine ganz ungewöhnlich hohe ist, bringt man das rohe Product am besten in eine Platinschale, die auf einem Drahtnetze so hoch erhitzt wird, dass ihr Boden zum gelinden Glühen kommt; alsdann sublimirt die Verbindung in lebhaft glänzenden, breiten, gelben Nadeln in den aufgesetzten Trichter hinein. Für die Analyse habe ich die Sublimation ein- bis zweimal wiederholt, auch zwischen zwei Sublimationen gelegentlich in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Wie die Zahlen zeigen, haben sich Differenzen in der Zusammensetzung dadurch nicht nachweisen lassen. Um das lockere Sublimat für die Verbrennung handlicher zu machen, habe ich dasselbe mit Äther gewaschen, weil es dadurch in einer com-

pacteren Form erhalten wurde. Dabei zeigte sich auch, dass der Körper in geringer Menge in Äther löslich ist, und konnte noch insbesondere nachgewiesen werden, dass die aus einer ätherischen Lösung erhältlichen Krystalle in ihrer Form völlig gleichartig den durch Sublimation gewonnenen sind. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt nicht blos über 320° C., wie Anschütz und Schultz angegeben haben, sondern sogar über dem Siedepunkte des Schwefels. Als ich eine Dampfdichte des Körpers nach der Meyer'schen Methode mit Wood'scher Legirung versuchte, fand sich nach entsprechend langem Erhitzen des Ballons im Schwefeldampf die in das Eimerchen eingestampfte Substanzmenge völlig unverändert und ungeschmolzen vor.

Bei den von mehreren Bereitungen dieser Substanz ausgeführten Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

Eine zweimal sublimirte, in Schwefelsäure gelöste, mit Wasser gefällte und dann nochmals sublimirte Probe ergab aus

0·2517 Grm. Substanz 0·8157 CO_2 und 0·1002 H_2O
0·2608 „ „ 0·8454 „ „ 0·1045 „

eine bloss dreimal sublimirte Probe aus

0·2128 Grm. Substanz 0·6900 CO_2 und 0·0900 H_2O
0·2801 „ „ 20·6 CC. N bei 27·3° C. und 744·3 Mm.

eine dritte, bloss zweimal sublimirte Probe aus

0·2910 Grm. Substanz 20·8 CC. N bei 25·5° C. und 745·6 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

C...	88·38	88·40	88·43	—	—
H...	4·42	4·45	4·70	—	—
N...	—	—	—	7·84	7·81

und passen somit genau zu der Formel $C_{28}H_{16}N_2$, die verlangt

C...88·42
H... 4·21
N... 7·37.

Dieser Körper, den ich Diphenanthrenazotid zu nennen vorschlage, ist offenbar nach der Gleichung

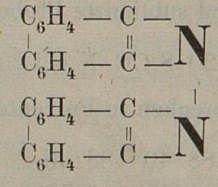
$$\underbrace{2C_{14}H_8O_2} + 2NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{16}N_2} + 3H_2O + O$$

entstanden. Da mir anfänglich diese Gleichung mit Rücksicht auf das Freiwerden von Sauerstoff etwas unwahrscheinlich vorkam, so suchte ich mich zu vergewissern, ob nicht in dem in Alkohol unlöslichen Theile der Reactionsproducte ausser dem Isodiphenanthrenoxytriimid noch ein Sauerstoff reicherer Körper, speciell ein solcher von der Formel $C_{28}H_{19}N_3O_2$ vorhanden sei. Dieser letztere hätte nämlich gleichzeitig mit dem Azotid nach der Gleichung

$$4C_{14}H_8O_2 + 5NH_3 = C_{28}H_{19}N_3O_2 + C_{28}H_{16}N_2 + 6H_2O$$

entstehen können. Meine Bemühungen, insbesondere in dem in Eisessig löslichen Theile des Reactionsproductes einen Körper dieser Formel aufzufinden, waren vergebliche. Es bleibt somit nur übrig, in dem in der alkoholischen Lösung *(a)* reichlich vorhandenen Harze jenen Körper, der durch die vorübergehende Entwicklung freien Sauerstoffes gebildet worden sein kann, zu vermuthen. Bis zu einem gewissen Grade steht damit in Übereinstimmung, dass die harzigen Verunreinigungen der beiden Körper $C_{28}H_{19}N_3O$ gerade durch nascirenden Wasserstoff am besten beseitigt werden können.

Die Constitution des Diphenanthrenazotids lässt sich am einfachsten durch die Constitutionsformel



wiedergeben, und erscheint durch die Existenz dieser Verbindung der directe Nachweis erbracht, dass im Phenanthrenchinon die beiden Sauerstoffatome unter einander gebunden sein müssen, denn nur so ist es erklärlich, dass zwei untereinander verbundene, somit in Summe vierwerthige Stickstoffatome für vier Sauerstoffatome in zwei Molekülen Phenanthrenchinon eintreten können.

Anschütz und Schultz haben in ihrer mehrfach citirten Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, dass unter den zwei möglichen Formeln des Phenanthrenchinons

$$C_{12}H_8\begin{matrix}-CO\\ \|\\ -CO\end{matrix}\!\!> \text{ und } C_{12}H_8\begin{matrix}-C=O\\ |\\ -C=O\end{matrix}$$

die letztere die wahrscheinlichere ist, und hätte sich daraus als Consequenz ergeben, dass bei der Umwandlung des Phenanthrens, dem nur die Formel $C_{12}H_8\begin{matrix}-CH\\ \|\\ -CH\end{matrix}$ zukommen kann, in sein Chinon eine Sprengung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome der Seitenkette erfolgen müsste. Diese Annahme ist nun nicht mehr zulässig, und für das Phenanthrenchinon die von Graebe[1] angenommene zweiwerthige Gruppe $\begin{matrix}-O\\ -O\end{matrix}\!\!>$ wirklich nachgewiesen.

Dieses Phenanthrenazotid erinnert in seiner Constitution einigermassen an die echten Azokörper einerseits, an die aus den Aldehyden entstehenden Hydramide, sowie an die von Weselsky[2] erhaltenen stickstoffhältigen Derivate des Resorcins andererseits. Mit den ersten und letzten hat es die Eigenschaft, gefärbt zu sein, gemein, dagegen ist es nur ausserordentlich wenig reactionsfähig. Es lag z. B. sehr nahe zu versuchen, ob nicht durch Einwirkung von Wasserstoff eine Sprengung des Moleküls möglich sei, die durch Aufnahme von zwei Atomen dieses Elementes zur Darstellung eines Phenanthrencarbazols $C_{12}H_8\begin{matrix}-C\\ \|\\ -C\end{matrix}\!\!>NH$ hätte führen sollen. Bei einem Körper, der nur in concentrirter Schwefelsäure löslich ist, war nur die Reduction mit Zinkstaub von Aussicht. Destillirt man nun das mit einer grossen (20—30fachen) Menge Zinkstaub gemengte Azotid in lebhafter Rothglut, indem man gleichzeitig noch einen Strom Wasserstoffgases durch die Röhre leitet, so wird das Azotid absolut nicht verändert.

---

[1] Ann. Chem. 146, 1.

[2] Die von Weselsky (Ann. Chem. 162, 273) für diese Verbindungen gewählte Bezeichnung als Diazoresorcin u. s. w. ist nicht ganz glücklich gewählt, da in derselben von einer eigentlichen Diazoform der Stickstoffatome gar keine Rede ist, die Bindung der Stickstoffatome untereinander vielmehr auf der willkührlichen Annahme fünfwerthigen Stickstoffes beruht. Letzteres ist zur Erklärung seiner Verbindungen ganz überflüssig.

Ich vermuthe mit Grund, dass dieses Azotid nur der erste Vertreter einer ganzen Classe neuer Stickstoffverbindungen sein dürfte.

Wenn meine hier besprochenen Versuche, die nicht in jeder Hinsicht die Reaction des Ammoniaks auf Phenantrenchinon völlig aufgeklärt haben, trotzdem keine Fortsetzung meinerseits finden werden, so geschieht dies einfach desshalb, weil Zincke die Reaction des Ammoniaks auf Chinone überhaupt mit seinen Schülern studirt, und es mir ferne liegt, ihm in sein Arbeitsgebiet nunmehr weiter einzugreifen.

Wiener Universitäts-Laboratorium.
Jänner 1880.

Über die Zersetzung von Nitrososulfhydantoïn durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure.

Von **Rich. Maly** und **Rud. Andreasch** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1880.)

Im vergangenen Jahre hat der Eine von uns das Nitrososulfhydantoïn dargestellt,[1] der Andere eine eigenthümliche Zersetzung des einfachen Sulfhydantoïns[2] durch Basen beschrieben.

Wir haben jetzt die bei der letzteren Zersetzung gewonnenen Erfahrungen auch auf das Nitrososulfhydantoïn übertragen, wobei das Anregende aber vor allem das war, dass sich bald zeigte, es entstehe bei der Zerkochung des Nitrosoproductes mit Ätzbaryt ein Körper, der durch eine brillante dunkelblaue Eisenreaction ausgezeichnet ist. Nach einer Eisenreaction zu suchen, war in Folge der Beobachtungen sehr nahe liegend, die bei der Zersetzung des einfachen Sulfhydantoïns gemacht worden sind, wobei die Thioglycolsäure entsteht, die mit Eisenoxydsalzen eine so intensive Purpurreaction gibt, dass schon ein gewöhnliches Papierfilter einen röthlichen Rand annimmt, wenn man das Einwirkungsproduct von Sulfhydantoïn auf Basen filtrirt.

Vertauscht man nun das einfache Sulfhydantoïn mit dem Nitrososulfhydantoïn beim Kochen mit Barythydrat, so resultirt ein weisses Barytsalz, das schon in kleinster Menge in verdünnter Salzsäure gelöst mit etwas Eisenchlorid versetzt, prachtvoll rein blau wird, etwa von der Farbe wasserlöslichen Anilinblaus.

Es sei vorweg erwähnt, dass der Körper mit der blauen Eisenreaction nichts anderes als Nitrosothioglycolsäure:

$$\begin{array}{l} CH(NO)SH \\ | \\ COOH \end{array}$$

[1] Sitzb. Band LXXIX. II. Abth. März 1879.

[2] Daselbst. LXXIX. II. Abth. Mai 1879.

ist, und dass daher die Spaltung des Nitrososulfhydantoïns durch Basen ganz im Sinne der Spaltung des einfachen Sulfhydantoïns verläuft, indem nebenei noch Cyanamid (Dicyandiamid) auftritt. Trotz des vorgelegenen Analogiefalls hat uns aber das Studium dieser Zersetzung doch länger aufgehalten, weil die Nitrosothioglycolsäure ein ziemlich zersetzbarer Körper ist und es nach mancherlei Anläufen erst gelang, gute Ausbeuten davon zu erhalten.

Zur Verarbeitung des Nitrososulfhydantoïns auf nitrosothioglycolsaures Baryum, das allein sich als Ausgangspunkt eignet, werden zweckmässig nicht grosse Mengen Substanz auf einmal verwendet. Man nimmt am besten 5 oder 10 Grm. Nitrososulfhydantoïn, die mit 30, respective 60 Grm. krystallisirten Barythydrates und etwa 200 bis 400 CC. Wasser gekocht werden. Da beim Zusammenbringen dieser Substanzen zunächst die orangegelbe, zusammenbackende, krystallinische Baryumverbindung des Nitrososulfhydantoïns entsteht, die dann beim Kochen leicht in unangegriffenen Körnern zurückbleibt, so muss man zunächst das Nitrososulfhydantoïn in einer Reibschale mit Wasser aufschlemmen, dann Baryt unter fortdauerndem Zerreiben eintragen bis eine von Klümpchen freie Masse entstanden ist, dann das noch übrige Wasser zu setzen und im Kolben über freiem Feuer zum Kochen bringen. Die Dauer des Kochens ist sehr massgebend; kocht man zu lange, so erhält man wenig oder keine Nitrosothioglycolsäure, es reichen in der Regel 10 — 15 Minuten starken Kochens völlig hin; dann sieht man die zuerst sattgelbe Masse blass werden und ein schwerer, fast weisser Niederschlag steht unter einer nur mehr schwach gelben Flüssigkeit, mit welchem Zeitpunkte die Zersetzung beendigt ist. Auch mittelst Essigsäure lässt sich, wenn man von Minute zu Minute eine Probe aus der kochenden Flüssigkeit nimmt, Verlauf und Ende beobachten; so lange Essigsäure noch rothbraun färbt, ist noch unzersetztes Nitrososulfhydantoïn[1] vorhanden und das Kochen fortsetzen, bis eine Probe mit Essigsäure ganz oder nahezu farblos bleibt.

Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit etwas Barytwasser nach; man hat einen mächtigen, weissen, amorphen, alle

[1] L. c.

Nitrosothioglycolsäure enthaltenden Niederschlag und ein blassgelbliches Filtrat.

A. Filtrat. Das Filtrat ist immer hellgelb gefärbt und enthält stets, von einer Nebenzersetzung herrührend, eine kleine Menge Schwefelmetall. Wird es mit Essigsäure sauer gemacht und mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, so gibt das vom Schwefelblei ablaufende, farblose Filtrat mit Silbersalpeter einen reichlichen gelben Niederschlag von allen Eigenschaften des Cyanamidsilbers. Es entsteht daher bei der Zersetzung mit Baryt Cyanamid, das wenigstens zum Theil im Filtrat noch unpolymerisirt enthalten ist.

In einer anderen Partie des Filtrates wurde nach Glycolsäure gesucht, aber nichts davon gefunden; leitet man unter Erwärmung Kohlensäure in die Flüssigkeit, so entweicht wieder etwas Schwefelwasserstoff, und die vom Baryumcarbonat ablaufende Flüssigkeit gibt nach dem Eindampfen einen nicht sehr bedeutenden Rückstand, der mit Alkohol behandelt nur noch etwas kohlensauren Baryt zurücklässt. Was sich in Alkohol gelöst hatte, war Dicyandiamid, dessen characteristische Verbindung mit Silbersalpeter sich leicht daraus darstellen liess. Ein Theil der Silberverbindung wurde überdies aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedampft, mit Salzsäure versetzt und wieder trocken gedampft. Die Lösung gab dann mit Kupfervitriol und Natronlauge die rothe Kupferverbindung des Dicyandiamidins.

Ausser dem einfachen, respective secundären Cyanamid enthält das Filtrat also nichts organisches; dies gilt aber nur bei Einhaltung der früher gegebenen Vorsichtsmassregeln, denn wird zu lange gekocht, so geht die Zersetzung weiter, betrifft auch die Nitrosothioglycolsäure und dann ist immer mehr oder weniger Rhodan im Filtrat enthalten, worauf wir später zurückkommen.

B) Der Niederschlag ist eine voluminöse Masse und besteht der Hauptmenge nach aus einer basischen Baryumverbindung der Nitrosothioglycolsäure, die sich sehr schwer in Wasser, gar nicht in Barytwasser löst, so dass in Anbetracht des bei der Darstellung genommenen Barytüberschusses, die Ausfällung eine quantitative ist. Um den Körper von Mutterlaugebestandtheilen, von Spuren meist noch anhaftender Baryumverbindung des Nitro-

sosulfhydantoïns und von kleinen Mengen in ihm enthaltenen Baryumoxalats zu trennen, wird der ganze Rohniederschlag bei sehr niederer Temperatur, am besten in einem in Eis gestellten Becherglase in salzsäurehältigem Wasser aufgerührt, worin er sich bis auf einen meist geringen, schweren, mikroskopisch-krystallinischen Rest auflöst. Dieser Rest ist Baryumoxalat.[1] Man filtrirt rasch davon ab und giesst in überschüssiges Barytwasser, wodurch neuerdings derselbe voluminöse, nun fast weisse Niederschlag erzeugt wird, den man mittelst der Wasserluftpumpe abfiltrirt und trocken saugt.

Um daraus das eigentliche nitrosothioglycol-Baryum darzustellen, wird wieder in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst, eventuell nochmals von ein klein wenig Oxalat filtrirt und dann bei möglichst niederer Temperatur vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so dass die Reaction noch sauer bleibt. Ist die Lösung concentrirt, so krystallisirt schon bald an den Wänden des Gefässes das nitrosothioglycolsaure Baryum aus und die Ausscheidung vermehrt sich noch beim Stehen in der Kälte.

Einzelne Partien wurden dann noch auf verschiedene Weise weiter gereinigt; entweder durch Wiederholung der zuletzt beschriebenen Methode, nämlich Lösen in Salzsäure und theilweises Neutralisiren unter Zusatz von Chlorbaryum, oder durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, wobei aber langes Kochen zu vermeiden ist, oder auch durch Fällen der etwas erkalteten Lösung in heissem Wasser mittelst Alkohol.

Immer ist bei der Darstellung oder Reinigung der Substanz besonders darauf zu achten, dass die, die freie Säure enthaltende Lösung nicht erhitzt wird, oder auch nur längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur steht, denn sie wird dadurch im ersten Falle vollständig, im zweiten zum grossen Theile zersetzt. Das Baryumsalz selbst hält in kochender Lösung viel leichter aus.

Nitrosothioglycolsaures Baryum.

Je nach der Darstellung sieht es etwas verschieden aus. Das aus der concentrirten Lösung durch theilweises Neutralisiren rasch

[1] Es sind darin gefunden 58·06 und 58·14% Ba, während das aus viel Chlorbaryum mit wenig Oxalsäure gefällte und $C_2Ba\,O_4\,\frac{1}{2}\,H_2O$ zusammengesetzte oxalsaure Baryum 58·54% Ba verlangt.

ausgefällte ist ein schweres, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver, meist nicht rein weiss, sondern mit violettem Stiche, herrührend von dem nie ganz zu vermeidenden Eisengehalte des Filtrirpapieres und der angewandten Reagentien. Das aus verdünnter, heisser, wässeriger Lösung abgeschiedene Präparat ist lockerer und bildet weisse, glänzende Schüppchen oder Warzen. Auch das aus der wässerigen Löung mit Alkohol gefällte Salz zeigt sich unter dem Mikroskop krystallinisch, es ist das reinste Präparat, aber die Gewinnung mit mehr Verlust verbunden.

Wie schon aus der Darstellung hervorgeht, ist die Verbindung in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol nicht löslich; von verdünnter Salzsäure wird sie jedoch momentan gelöst. Sie gibt im Exsiccator getrocknet bei 80—95° nur noch ein paar Milligramme Feuchtigkeit ab, aber bei Temperaturen über 100° zersetzt sie sich. Ein krystallwasserfreies Salz wurde nie erhalten; auch das mit Alkohol gefällte Präparat enthält 1 Molecül Wasser; bei 80—95° geht dasselbe nicht fort, über 100° entweicht es allmälig, aber gleichzeitig tritt Zersetzung ein, und ein, einige Stunden über 100° getrocknetes Präparat enthält keine Nitrosothioglycolsäure mehr.

Analysen sind mit Substanzproben von fast zehn verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden.

Baryumbestimmungen.

1. 0·2197 Grm. einer bei 100° getrocknet, in Schüppchen krystallisirter Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0·1871 Grm. $BaSO_4$.
2. 0·2435 Grm. zwischen 85 und 100° getrockneter aus Schüppchen und Warzen bestehender Substanz gaben 0·2100 Gr. $BaSO_4$.
3. 0·3778 Grm. mit Alkohol gefällter luftpumpentrockener Substanz verloren bei 90° noch 0·0036 Grm. und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·3212 Grm. $BaSO_4$.
4. 0·3062 Grm. in kleinen Warzen abgeschiedener exsiccatortrockener Substanz verloren bei 90° noch 0·0027 Grm. und gaben 0·2558 Grm. $BaSO_4$.
5. 0·620 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·5352 $BaSO_4$.
6. 0·5156 Grm. schwerer rasch aus saurer Lösung krystallisirter und bei 90° getrockneter Substanz gaben 0·4401 Gr. $BaSO_4$.

Bestimmungen von C H und N.

7. 0·5005 exsiccatortrockener, mit Alcohol gefällter Substanz gaben mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium gemischt und verbrannt 0·147 Grm. CO_2 und 0·056 Grm. H_2O.

8. 0·621 Grm. exsiccatortrockener Substanz gaben wie vorher verbrannt 0·191 Grm. CO_2 und 0·0686 Grm. H_2O.
9. 0·682 Grm. bei 90° getrockneter Substanz gaben 0.2015 Grm. CO_2 und 0·0783 Grm. H_2O.
10. 0·5995 Grm. exsiccatortrockener Substanz gaben nach Dumas verbrannt 25·75 CC. N bei 16° und 730·4mm.
11. 0·6685 Grm. bei 90° getrockneter Substanz gaben nach Dumas verbrannt 25·95 CC. N bei 16° und 737·8mm.
12. 0·674 Grm. bei 90° getrockneter Substanz wie vorher gaben 31·5 CC. N bei 15·5° und 745mm.

Schwefelbestimmung.

13. 0·7276 Grm. bei 90° getrockneter aus saurer Lösung ausgefällter Substanz gaben mit HCl und $KClO_3$ gekocht etc. 0·5800 Grm. $BaSO_4$.

In Procentzahlen:

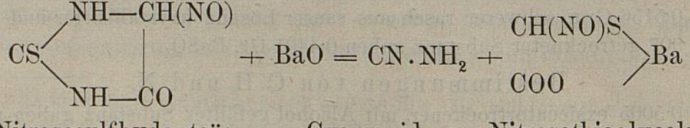
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Ba. . . .	50·08	50·71	50·00	49·55	50·77	50·19	50·21

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	Mittel
C. . . .	8·01	8·39	8·06	—	—	—	—	8·23
H. . . .	1·24	1·23	1·28	—	—	—	—	1·25
N. . . .	—	—	—	5·91	4·38	5·40	—	5·55
S. . . .	—	—	—	—	—	—	11·0	11·00

Das nitrosothioglycolsaure Baryum mit 1 Molecül Wasser $C_2HBaNSO_3 . H_2O$ oder $\begin{matrix} CH(NO)S \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba . H_2O$ verlangt:

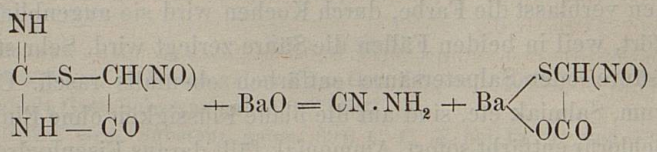
		gef. Mittel
Ba . . .	50·00	50·21
C_2 . . .	8·76	8·23
H_3 . . .	1·09	1·25
S . . .	11·68	11·00
N . . .	5·11	5·55
O_4 . . .	23·36	—

Die Zersetzung, welche das Nitrososulfhydantoïn durch Kochen mit überschüssigem Baryt erleidet, ist demnach ganz analog der Zersetzung des einfachen Sulfhydantoïns:



Nitrososulfhydantoïn — Cyanamid — Nitrosothioglycols. Baryum

oder unter Benützung der neuerdings für die Sulfhydantoïne vorgeschlagenen Formel:



Der Verbrauch an Basis bei der Zersetzung ist auch durch ein paar Titrirversuche mit verdünnter Natronlauge erhärtet worden, indem gewogene Mengen Nitrososulfhydantoïns mit der Lauge kurze Zeit gekocht und die überschüssige Lauge zurücktitrirt wurde. Von der benützten Natronlauge entsprach 1 CC. einem Gehalte von 18·63 Mgrm. Na_2O.

1. 0·7025 Grm. Nitrososulfhydantoïn verbrauchten 17·3 C. C. Lauge = 0·322 Grm. Na_2O.
2. 0·387 Grm. Substanz verbrauchten mit Lauge gekocht 8·8 C. = 0·163 Grm. Na_2O.

Für 1. Gefunden 0·322 Gr. Berechnet 0·300 Gr. Na_2O.
„ 2. „ 0·163 „ „ 0·165 „ „

Aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes kann man die andern Salze meist als Niederschläge ausfällen.

Das nitrosothiglycolsaure Blei fällt nach Zusatz von Bleizuckerlösung als voluminöse, gelblichweisse Fällung, ist unlöslich in Essigsäure und kochendem Wasser und wird weder von Ammoniak, noch Laugen geschwärzt. In heisser Natronlauge löst es sich zur klaren, farblosen Flüssigkeit auf. Getrocknet stellt es ein gelbliches mattes Pulver, das beim Erhitzen gelinde verpufft, dar. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und verdünnter Essigsäure kann man es zweckmässig benützen, um Reste der Säure aus Mutterlaugen wieder zu gewinnen.

Das Silbersalz ist ein gelber, grobflockiger Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt. Am Lichte dunkelt es bald, davor geschützt trocknet es zu einem gelben Körper ein, der, rasch erhitzt, gleichfalls verpufft. Auch im frischgefällten Zustande löst es sich weder in Ammoniak, noch in Salpetersäure auf.

Nitrosothioglycolsaures Eisenoxyd. Schon die verdünnte Lösung des Barytsalzes wird von etwas Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von einem

Tropfen Salzsäure oder bei Anwendung der später zu erwähnenden freien Säure rein und prachtvoll blau wird. Nach längerem Stehen verblasst die Farbe, durch Kochen wird sie augenblicklich zerstört, weil in beiden Fällen die Säure zerlegt wird. Sehr starke Salzsäure oder Salpetersäure entfärben ebenfalls rasch. Chlorbaryum, Salmiak etc. sind auf die blaue Flüssigkeit ohne Einfluss, Zinnchlorür entfärbt sofort. Ammoniak fällt daraus Eisenhydroxyd, Ansäuern danach bringt die Reaction aber in schwächerem Grade zurück.

Diese schöne Eisenreaction, die uns auch das Studium der Säure einigermassen erleichtert hat, kann als ein vorzügliches Erkennungsmittel derselben dienen, denn es gibt unter den nichtaromatischen Stoffen keine uns bekannte Substanz, die in gleicher Weise charakterisirt ist.

Um die Empfindlichkeit dieser Reaction zu prüfen, wurden 100 Mgrm. des nitrosothioglycolsauren Baryums in 250 CC. angesäuerten Wassers gelöst; 1 CC (= 0·4 Mgrm. der Substanz) davon gab mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Lösung; nun wurde auf das 4fache und später auf das 16fache verdünnt, und selbst bei diesem geringen Gehalte (1 CC = 0·025 Mgrm. des Barytsalzes) trat noch eine deutliche Färbung der Flüssigkeit nach Zusatz von Eisenchloridlösung ein.

Die freie Nitrosothioglycolsäure kann man aus dem Baryt- oder aus dem Bleisalze darstellen, indem man letztere in kaltem Wasser zerrührt, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther wiederholt ausschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers an der Luft hinterbleiben blass bräunlich gefärbte aus deutlichen Kryställchen bestehende Drusen und Krusten der Säure. Die Krystalle sind nicht wohl ausgebildet, da die Säure in Äther so leicht löslich ist, dass erst, wenn dass Lösungsmittel zum grössten Theile verdunstet ist, Abscheidung erfolgt. Alkohol und Wasser sind aber bei der grossen Zersetzlichkeit der Säure gar nicht anzuwenden. Das Umkrystallisiren kann man nur so bewerkstelligen, dass man wieder in Äther löst und nochmals verdunsten lässt bis der Äther fast vollständig weg ist und dann abpresst, wodurch natürlich nicht viel gewonnen ist. Wir haben uns deshalb nicht weiter bemüht, die Säure in einem äusserlich schöneren Zustande zu erhalten, da die Analyse gezeigt hat, dass sie in genugsam reinen

Zustande vorliegt. Sie kann wegen Verpuffung beim Erhitzen nicht im Schiffchen verbrannt werden.

Analysen.

1. 0·339 Grm. Substanz gaben 0·255 Grm. CO_2 und 0·089 Grm. H_2O.
2. 0·324 Grm. Substanz gaben 0·077H_2O.
3. 0·3752 Grm. Substanz gaben 39·6 C. C. N bei 19° C. und 738·7^{mm} Barometerdruck.

für

$$\begin{matrix} CH(NO)SH \\ COOH \end{matrix}$$

	berechnet:	gefunden:
C	19·82	20·51%
H	2·48	2·77% (Mittel)
N	11·57	11·76%

Die Säure gibt die gleiche intensive Eisenreaction wie die Salze, nur ist schon ohne Ansäuerung vom ersten Augenblick an die Flüssigkeit nicht dunkelviolett, sondern rein blau. Schichtet man ein wenig der ätherischen Lösung auf Wasser, setzt einen Tropfen Eisenchlorid zu und schüttelt, so färbt sich die wässrige Schichte intensiv, der Äther bleibt farblos.

Zersetzung der Nitrosothioglycolsäure.

Die freie Säure und daher auch die mit Säure angefertigten Lösungen zersetzen sich ungemein leicht, wenn man sie einige Zeit erwärmt oder auch nur einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Statt der blauen Eisenreaction bekommt man dann die braunrothe des Rhodans, gleichzeitig trübt sich aber auch die Flüssigkeit durch abgeschieden, sehr fein vertheilten Schwefel. Die freie Säure ist am allerwenigsten beständig; lässt man ihre verdünnte wässrige Lösung auch nur bei Zimmer-Temperatur 24 Stunden stehen, so ist sie völlig zerlegt. In ätherischer Lösung hingegen ist die Haltbarkeit zumal bei Winterkälte viel bedeutender, und man kann sogar den Äther im Wasserbade theilweise abdestilliren, ohne bedeutenden Verlust zu erleiden.

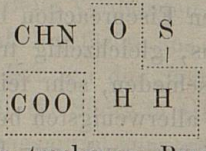
Am glattesten verläuft die Zersetzung, wenn man das vorhererwähnte Baryumsalz im Trockenkasten durch ein paar Stunden auf eine Temperatur von etwa 120°—140° C. erhitzt. Es findet dabei ein ganz allmäliger Gewichtsverlust statt, der viel grösser ist, als

dem in dem Barytsalze enthaltenden Molecül Wasser entspricht. Als eine Partie des Barytsalzes, nachdem sie bei 90° auf constantes Gewicht gebracht war, 13 Stunden lang auf 120—145° C. erhitzt worden war, hatte sie, ohne dass auch jetzt neuerdings constantes Gewicht eingetreten wäre, an 16% verloren, während das Molecül Wasser nur 6·57% beträgt. Übergiesst man auf obige Temperatur einige Zeit erhitzt gewesenes Baryumnitrosothioglycolat mit Wasser, so löst sich ein Theil auf und dieser ist Sulfocyanbaryum, während der Rückstand sich leicht unter Aufbrausen in etwas Säure löst und nichts als kohlensaures Baryum ist. Die Zersetzung findet also ganz glatt statt und der Gewichtsverlust ist nicht nur dadurch bedingt, dass das eine Molecül Wasser weggeht, sondern auch dadurch, dass kleine Mengen Kohlensäure resp. Sulfocyanwasserstoff entweichen, indem bei der Zerspaltung der zwei basischen Nitrosothioglycolsäure in zwei Molecüle neuer Säuren, ein Molecül einer einbasischen und ein Molecül einer zweibasischen, der enthaltene Baryt zur Fixirung beider nicht mehr ausreicht.

Die Spaltungsproducte durch die Wärme sind also sehr einfach. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt als Rhodan aus; ausserdem entstehen beim Erhitzen der freien Säure in der wässrigen Lösung noch Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:

$$C_2H_3NSO_3 = CO_2 + CNSH + H_2O$$

oder graphisch ausgedrückt:



Beim Erhitzen der trockenen Barytverbindung entstehen correspondirend Sulfocyanbaryum und Baryumcarbonat, während von beiden am Baryum concurrirenden Säuren kleine Antheile entweichen. Auch bei anhaltendem Kochen mit Basen scheint die gleiche Zersetzung einzutreten, doch bei weitem langsamer als in saurer Lösung oder beim Erhitzen des trockenen Salzes. Gleichzeitig scheint aber hiebei noch ein anderer Zerfall vorzukommen.

Es ist nämlich schon anfänglich erwähnt worden, dass das Rohproduct der Einwirkung von Baryt auf Nitrososulfhydantoïn

immer etwas Baryumoxalat enthält, ein Körper dessen letzte Spuren vom nitrosothioglycolsaurem Baryum schwer abzutrennen sind. Wir haben längere Zeit nachgesucht, welchen Verlauf die Zersetzung jenes Theils der Nitrosothioglycolsäure nimmt, als deren Theilproduct die allerdings oft nicht bedeutende Menge Oxalsäure bei der Darstellung gefunden wird. Es wurde constatirt, dass Stickstoffoxidul bei der Darstellung nicht im geringsten auftritt, überhaupt keine Gase, dass auch Ammoniak nur in Spuren vorkommt. Das wahrscheinlichste, wodurch sich die Oxalsäure bilden könnte, schien noch das zu sein, dass nebenbei Hydroxylamin und Schwefelbaryum nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\mathrm{CHNOSH}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} + \mathrm{BaO} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{BaS} + \mathrm{NH_3O} + \begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix}$$

entstünden. Davon war das Sulfid regelmässig aufgefunden, während Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden konnte.

Über das Ortho-Äthylphenol.

Von Dr. **W. Suida** und Dr. **S. Plohn.**

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1880.)

Fittig und Kiesov,[1] Beilstein und Kuhlberg[2] stellten vor mehreren Jahren zwei isomere Äthylphenole, ein festes und ein flüssiges, aus dem äthylbenzolsulfonsauren Kalium durch Schmelzen mit Ätzkali dar, später schied Sigel[3] aus dem Öl von *Arnica montana* ein Äthylphenol ab, und im vergangenen Jahre erhielt Ciamician[4] durch Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub ein Äthylphenol, und zeigte, dass dasselbe der Orthoreihe angehöre, indem es beim Schmelzen mit Ätzkali in Salicylsäure übergeht.

Ausser den angeführten Äthylphenolen sieht man noch das von Hlasiwetz[5] aus der Phloretinsäure erhaltene Phlorol für ein Äthylphenol an.

Es war uns nun von Interesse, zu erfahren, ob man aus einem Amidoäthylbenzol mittelst salpetriger Säure eines der angeführten Äthylphenole erhalten würde.

Beilstein und Kuhlberg beschreiben in ihrer Abhandlung über einige Derivate des Äthylbenzols zwei Nitroäthylbenzole und diesen entsprechend zwei Amidoäthylbenzole. Das nach diesen Forschern als α-Nitroäthylbenzol bezeichnete gab bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure, während das mit β bezeichnete Nitroäthylbenzol sich der Oxydation entzog, daher dessen Constitution noch nicht aufgeklärt war.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 156, 251.
[2] Ibid. 156, 211.
[3] Ibid. 170, 345.
[4] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. XII. 1658.
[5] Ann. chem. Pharm. 102; 166.

Wir stellten uns das Gemenge der beiden Amidoäthylbenzole nach den von den genannten Forschern angegebenen Methoden dar, und schritten, ohne die beiden Isomeren von einander zu trennen, zur Oxydation mittelst salpetriger Säure.

Die salzsauren Salze des Basengemenges wurden in einem grossen Überschuss von Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, hierauf die berechnete Menge von salpetrigsaurem Kalium in wässeriger Lösung nach und nach zugesetzt und das Ganze mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich beim Eintragen der Kaliumnitritlösung rothbraun und schied bei lebhafter Stickstoffentwicklung etwas Harz aus.

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf ungefähr 60° C. so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte und sodann in einer Retorte mit Wasserdämpfen destillirt. Schon mit den ersten Wassertropfen geht ein öliger Körper über und sammelt sich am Boden der Vorlage als schweres, stark nach Phenol riechendes, röthliches Öl an. Da die wässerige Flüssigkeit noch viel von dem Öle suspendirt enthielt, wurde das ganze Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, der Äther abdestillirt und der Rückstand nach dem Trocknen über Chlorcalcium unter Anwendung der Linnemann'schen Fractionir-Vorrichtung der Destillation unterworfen.

Das ganze Product ging zwischen 200° und 220° C. über und es liessen sich durch wiederholte Destillation zwei Fractionen von 206—208° C. und 212—215° C. gewinnen. Hiebei war niemals ein Festwerden der Destillate zu beobachten, so dass man vor Allem von der bei 206° C. siedenden Fraction mit Bestimmtheit sagen kann, dass man ein flüssiges Product unter den Händen habe. Zugleich bildet diese Fraction den weitaus grössten Theil der Ausbeute, indem sie nahezu dreiviertel des erhaltenen Rohphenoles ausmacht.

Die Analysen der bei 206° übergehenden Fraction gaben folgende Werthe:

I. 0·1195 Grm. Substanz gaben 0·3414 Grm. Kohlensäure und 0·0929 Grm. Wasser, entsprechend 0·0931 Grm. Kohlenstoff und 0·0103 Grm. Wasserstoff.

II. 0·2167 Grm. Substanz gaben 0·6225 Grm. Kohlensäure und 0·1612 Grm. Wasser, entsprechend 0·1697 Grm. Kohlenstoff und 0·0179 Grm. Wasserstoff.

Die Analyse liefert demnach Werthe, die einem Äthylphenol entsprechen.

	Berechnet für $C_8H_{10}O$	Gefunden	
		I	II
C.....	78·68%	77·91%	78·34%
H.....	8·19	8·63	8·26

Dieses Äthylphenol ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom corrigirten Siedepunkt 210·78° C., welche sich an Licht und Luft rasch bräunt, bei einer Temperatur von —18° C. noch flüssig bleibt und angenehm phenolartig riecht. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine schmutzig grünblaue Färbung, beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. In Wasser ist dieses Äthylphenol sehr schwer, in Alkohol und Äther dagegen in jedem Verhältnisse löslich. In Alkalien und Ammoniak löst es sich leicht auf und gibt mit diesen, sowie mit Baryum, Calcium, Blei und Silber Verbindungen. Durch Kohlensäure werden diese Metallverbindungen zerlegt, wesshalb ihre Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Am besten lässt sich noch die Baryumverbindung erhalten, indem man das Äthylphenol mit einer unzureichenden Menge Barytwassers schüttelt, dann im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali eindampft und die resultirende Krystallmasse mit Äther wäscht. Die so dargestellte Baryumverbindung krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser, wie die folgende Analyse zeigt:

I. 0·3076 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren beim Trocknen bei 80° C. 0·0246 Grm. Wasser und gaben 0·1756 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·4990 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben (ohne bei 80° C. zu trocknen) 0·2742 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2Ba+2H_2O$	Gefunden	
		I	II
H_2O.....	8·67%	7·99%	—
Ba.....	33·01	—	32·30%

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2Ba$	Gefunden
Ba	36·14%	36·46%

Die Baryumverbindung krystallisirt in weissen Blättchen, die sich schon bei 100° C. unter Auftreten von Phenolgeruch zersetzen. Ihre Lösung gibt mit Lösungen der Blei- und Silbersalze weisse, sich rasch verfärbende Niederschläge. Die übrigen dargestellten Metallverbindungen sind alle in Wasser leicht löslich und werden auch zum Theil von Alkohol aufgenommen.

Das Äthylphenol löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf, Salpetersäure bewirkt explosionsartige Reaction.

Die bei der fractionirten Destillation des rohen Äthylphenols bei 212—215° C. übergehende Fraction bildet ein gelb gefärbtes Öl, das mit grosser Leichtigkeit eine in schönen orangegelben Blättchen krystallisirende Baryumverbindung liefert, die weit weniger veränderlich ist, als jene des Äthylphenols, dagegen beim Erhitzen für sich, oder bei der Berührung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, sich unter heftiger Explosion zersetzt. Der Körper ist stickstoffhaltig, seine Baryumverbindung krystallisirt mit einem Molekül Wasser, wie man aus der folgenden Analyse ersieht:

I. 0·3202 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung gaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohre mit chromsaurem Blei 0·4598 Grm. Kohlensäure und 0·1218 Grm. Wasser.

II. 0·2722 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung gaben 0·1308 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3520 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung gaben 0·1690 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\C_2H_5+\frac{1}{2}H_2O\\Oba\end{cases}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39·42%	39·16%	—	—
H	3·69	4·22	—	—
Ba	28·13	—	28·25%	28·22%

Diese Zahlen stimmen somit auf ein Mononitroäthylphenol, und es dürfte dieses entstanden sein, indem bei der Nitrirung des

Äthylbenzols zuerst Binitroäthylbenzol entsteht, das bei der folgenden Reduction in ein Nitroamidoäthylbenzol und bei der Oxydation in ein Nitroäthylphenol umgewandelt wurde.

Ausser diesem Nebenproduct war kein anderer Körper entstanden, insbesondere konnte nicht ein zweites, dem isomeren Amidoäthylbenzol entsprechendes Äthylphenol erhalten werden.

Äthylphenolsulfonsäure.

Wie schon oben erwähnt, löst sich das Äthylphenol leicht in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung. Giesst man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so erhält man eine klare Flüssigkeit; diese mit Baryumcarbonat neutralisirt, von den gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt, liefert beim Eindampfen und Krystallisirenlassen ein in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Baryumsalz der Äthylphenolsulfonsäure.

0·3242 Grm. des bei 100° getrockneten Baryumsalzes gaben 0·4206 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·1147 Grm. Kohlenstoff, 0·0997 Grm. Wasser, entsprechend 0·0111 Grm. Wasserstoff und 0·1412 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·0830 Grm. Baryum.

	Berechnet für $C_8H_9SO_4ba$	Gefunden
C	35·62%	35·38%
H	3·34	3·41
Ba ...	25·41	25·60

Dieses Baryumsalz der Äthylphenolsulfonsäure enthält kein Krystallwasser; die Lösung desselben gibt mit Bleisalzen einen weissen, mit Kupfersalzen einen schmutzig-grünen Niederschlag. Mit Silbernitrat entsteht keine Fällung, dagegen wird ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen reducirt. Durch Ausfällen des Baryums in der Lösung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, oder des Bleies im Bleisalze mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Filtrate vom schwefelsauren Baryt, respective Schwefelblei, erhält man die Sulfonsäure in mikroskopischen äusserst zerfliesslichen farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt

wegen der leichten Zerfliesslichkeit nicht bestimmt werden konnte. Die wässerige Lösung der Sulfonsäure wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt, diese Färbung wird auch durch Kochen nicht verändert.

Bromderivat.

Giesst man zu Äthylphenol einen Überschuss von Brom, sorgt dafür, dass sich die Masse nicht erwärmt und lässt dann einen Tag stehen, so bemerkt man lebhafte Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Wegblasen des überschüssigen Broms bleibt eine Flüssigkeit zurück, die unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen war. Dieselbe wurde zuerst mit schwefliger Säure, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Versuche, daraus Metallverbindungen darzustellen, misslangen insofern, als die Lösung dieses Bromderivates in Baryt oder Kalkwasser beim Einleiten von Kohlensäure allen Baryt, respective Kalk als Carbonate fallen liess und ebenso das ursprüngliche Bromderivat sich wieder in Öltropfen abschied. Bei der nun folgenden fractionirten Destillation entwichen Ströme von Bromwasserstoffgas und es ging fast die ganze Flüssigkeit bei 265 bis 267° C. über, zugleich trat der characteristische Styrolgeruch auf. Es musste somit ein Bromatom in die Seitenkette des Äthylphenols eingetreten sein, in welchem Falle sich dann bei der Destillation unter Bromwasserstoffabspaltung das entsprechende Styrolderivat gebildet hätte, sowie sich aus dem Phenylbromäthyl durch Destillation Styrol bildet.

Das erhaltene Destillat wurde mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wobei sich noch etwas Bromkalium abschied, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine hellgelbe Flüssigkeit zurück, die bei der erneuten fractionirten Destillation vollständig bei 265 bis 266° C. überging. Dieselbe wurde mit Barytwasser versetzt und die entstandene Lösung eingedampft, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und abfiltrirt; nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine farblose, in Blättchen krystallisirende Baryumverbin-

dung zurück, die Brom enthält und bei der Analyse sich als krystallwasserhältig zeigte.

I. 0·2719 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung verloren beim Trocknen auf 80° C. 0·0769 Grm. Wasser und gaben 0·0860 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·1585 Grm. der bei 80° C. getrockneten Baryumverbindung gaben 0·1107 Grm. Bromsilber.

Berechnet für $C_6H_3Br\begin{cases}Oba\\C_2H_3\end{cases}+6H_2O$		Gefunden I	Gefunden II
H_2O	28·83%	28·28%	—
Ba	18·29	18·59	—
Br.....	21·36	—	21·14%

Diese Zahlen stimmen somit auf die Baryumverbindung eines gebromten Oxystyrols.

Das aus der Baryumverbindung abgeschiedene Bromoxystyrol bildet eine ölige, nicht krystallisirende farblose Flüssigkeit von angenehm styrolartigem Geruch, und zeigt den constanten Siedepunkt 265° C. Es löst sich in Wasser sehr wenig, lässt sich jedoch mit Äther und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen. Mit Eisenchlorid in der Kälte behandelt, gibt die wässerige Lösung des Bromoxystyrols keine Reaction, beim Erwärmen entsteht jedoch ein rostbrauner Niederschlag. Bemerkenswerth ist es, dass sich das Bromoxystyrol in kalter concentrirter Schwefelsäure gar nicht, in heisser nur zum geringen Theil unter Bräunung löst.

Die wässerige Lösung der Baryumverbindung gibt mit den Lösungen der Silbersalze einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen rothbraun färbt. Mit Bleisalzen kann man auch in heissem Wasser theilweise lösliche Niederschläge erhalten.

Nitroderivat.

Lässt man Äthylphenol tropfenweise in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure fallen, so entsteht unter heftiger Einwirkung ein Nitroproduct. Bleibt, nachdem alles Äthylphenol eingetragen ist, die Lösung noch einige Zeit stehen, und wird sie dann in

Wasser geschüttet, so scheidet sich ein angenehm aromatisch riechendes, hellgelbes Öl ab. Die mit Ammoniak neutralisirte salpetersaure Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Bleizuckerlösung einen orangegelben flockigen Niederschlag einer Bleiverbindung ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Mit dieser Verbindung ist es gerathen, höchst vorsichtig umzugehen, da sie sowohl beim Erhitzen als auch durch Schlag und bei der Berührung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure äusserst heftig verpufft. Diese Bleiverbindung ist jedenfalls eine basische, deren Formel wir aufzustellen unterlassen. Nebenbei mögen nur die analytischen Daten Raum finden.

I. 0·1833 Grm. der bei 100° C. getrockneten Bleiverbindung gaben 0·1467 Grm. schwefels. Blei, entsprechend 55·03% Blei.

II. 0·2750 Grm. der bei 100° C. getrockneten Bleiverbindung gaben 0·1792 Grm. Kohlensäure, entsprechend 17·77% Kohlenstoff und 0·0608 Grm. Wasser, entsprechend 2·45% Wasserstoff.

Eine weitere Menge des dargestellten Nitrokörpers wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die hochgelbe Lösung zur Trockene verdampft und die Baryumverbindung mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt die Verbindung in hochgelben Blättchen zurück; eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2013 Grm. der bei 100° getrockneten Baryumverbindung gaben 18·0 CC. Stickstoff bei 10·4° C. und 741·3 Mm. Luftdruck, entsprechend 10·44% Stickstoff.

Dieser Bestimmung zufolge müsste man diesen Körper als ein Binitroäthylphenol betrachten, welches letztere 10·7% Stickstoff enthält.

Erwärmt man die durch Eintragen von Äthylphenol in rauchende Salpetersäure erhaltene Lösung am Wasserbade, so geht die Reaction stürmisch weiter und es scheidet sich dann beim Eingiessen in Wasser nichts mehr ab.

Oxydation.

Versuche, das Äthylphenol mit verdünnter Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure oder chromsaurem Kali und

Schwefelsäure zu oxydiren, misslangen, indem das Phenol stets unangegriffen blieb. Bessere Resultate wurden durch Schmelzen des Äthylphenols mit Ätzkali gewonnen. Trägt man Äthylphenol in eben schmelzendes Ätzkali ein, so schwimmt die gebildete Kaliverbindung des Phenols auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Nach und nach verschwindet das Öl und wenn die ganze Schmelze homogen geworden ist, lässt man erkalten, löst in Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt eine bräunlich gefärbte Krystallmasse zurück, die in wässeriger Lösung mit Thierkohle entfärbt wurde. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Flüssigkeit scheiden sich farblose Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 156° C. hatten, deren Lösung mit Eisenchlorid die characteristische blauviolette Reaction gaben, und welche sich somit als Salicylsäure erwiesen. Die Ausbeute ist eine recht befriedigende, wenn man nur darauf achtet, die Schmelztemperatur möglichst nieder zu halten.

Das dargestellte Äthylphenol ist nach den beschriebenen Reactionen ein der Orthoreihe angehörendes Phenol und somit identisch mit dem von Ciamician aus dem Ammoniakgummiharze gewonnenen bis auf die Differenz in den Siedepunkten, indem Ciamician für sein Äthylphenol einen höheren Siedepunkt, nämlich 220° angibt.

Da Beilstein und Kuhlberg aus dem α-Nitroäthylbenzol durch Oxydation Paranitrobenzoësäure erhalten haben, wir jedoch aus dem Gemenge der beiden Amidoäthylbenzole nur ein Äthylphenol erhalten konnten, so ist das von Beilstein und Kuhlberg mit β bezeichnete Nitroäthylbenzol offenbar dasjenige, welches bei der Reduction und nachherigen Oxydation mit salpetriger Säure das Orthoäthylphenol gibt. Demnach gehört das β-Nitroäthylbenzol, respective Amidoäthylbenzol der Orthoreihe an. Das Paraamidoäthylbenzol ist offenbar bei der von uns beschriebenen Darstellung des Äthylphenols oxydirt worden.

Über die Cinchomeronsäure.

Von Zd. **H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1880.)

Die Untersuchung[1] der Pyridintricarbonsäure, wie ich sie vor einiger Zeit durch Oxydation der Cinchoninsäure erhielt, zeigte unter Anderem, dass jene bei höherer Temperatur unter Kohlensäureabspaltung in ein Gemisch von Carbonsäuren übergeht, aus dem eine, und zwar die drittbekannte Monocarbonsäure des Pyridins, die γ Säure[2] isolirt und in ihren wichtigsten Eigenschaften characterisirt werden konnte, welches aber auch eine Dicarbonsäure zu enthalten schien.

Letztere Verbindung ist der Gegenstand folgender Mittheilungen.

Das Ausgangsmateriale, die Tricarbonsäure, wurde in gleicher Weise beschafft, wie ich es früher beschrieben habe[3]; ich bin in der Lage, die dort mitgetheilten Thatsachen bestätigen zu können. Es sei nur noch zugefügt, dass bei Anwendung des Verhältnisses, Cinchoninsäure zu Kaliumpermanganat = 1 : 4·5, das Filtrat vom Kupferniederschlag, der frei von Cinchoninsäure ist, ziemlich beträchtliche Mengen letzterer Säure enthält, welcher Umstand zur Erklärung beiträgt, warum die Ausbeute von der theoretisch möglichen abweicht.

Die Verarbeitung der Tricarbonsäure wurde in anderer Weise vorgenommen wie früher.

---

[1] Wien. Akad. Ber. Juliheft 1879.

[2] Dieselbe Säure ist später von Weidel und Herzig als Isonicotinsäure, von Hoogewerff und van Dorp als Pyrocinchomeronsäure dargestellt und beschrieben worden.

[3] Ebendaselbst.

Gelegentlich der Elementaranalysen jener habe ich beobachtet, dass beim Trocknen über 105° ein weiterer und sehr erheblicher Gewichtsverlust eintritt, ohne dass jedoch, wie Stickstoffbestimmungen solch überhitzter Substanz zeigten, Stickstoff austritt. Die naheliegende Folgerung, dass lediglich Kohlensäure abgespalten und intermediär eine Dicarbonsäure gebildet wird, die erst bei fortgesetztem Erhitzen die Monocarbonsäure liefert, haben die angestellten Versuche bestätigt.

Zur Darstellung der Dicarbonsäure wird lufttrockene Tricarbonsäure in Quantitäten von etwa 5 Grm. in flachen Schalen auf 120—125° erhitzt, bis der Gewichtsverlust nahe jenem ist, den Austritt von Krystallwasser und 1 Mol. CO_2 bedingt, wozu 2 bis 3 Stunden genügen. Durchwegs beträgt er etwas zu viel; gefunden wurde er zwischen 30·2 bis 35·0, meist um 32, berechnet 29·8%. Stets tritt Sinterung und schwache Bräunung auf, letztere ist bei unreiner Säure stärker, sowie auch der Gewichtsverlust. Ein eben nur sichbarer Theil sublimirt auf die Schalenwände, Pyridingeruch ist eben nur bemerkbar, so dass die Reaction quantitativ glatt verlauft.

Der Schaleninhalt wird fein zerrieben, dann kochend in sehr verdünnter Salzsänre gelöst, worauf nach dem Erkalten zu Krusten verwachsene Prismen anschiessen, die durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel gereinigt werden.[1] Die Mutterlaugen können im Wege einer weiter unten zu beschreibenden Verbindung, welche die Säure mit Salzsäure eingeht, oder durch Absättigen mit Ätzkalk auf reine Säure verarbeitet werden. Auch sehr unreine Kalksalzlösungen geben entsprechend concentrirt fast farblose Krystallisationen, die dann mit Salzsäure zersetzt werden.

In Wirklichkeit habe ich aus den Mutterlaugen zuerst die Hauptmasse der Salzsäureverbindung auskrystallisiren lassen, dann mit Ätzkalk abgesättigt und das Kalksalz in mehreren Fractionen gewonnen, ohne aber etwas anderes isoliren zu können als die Dicarbonsäure. Der stets höher gefundene Trockenverlust rührt

[1] Man hüte sich eisenhältige Thierkohle zu verwenden. Eisen haftet der Säure hartnäckig an und konnte in einem derartigen Falle nur durch Absättigen mit Ätzkalk entfernt werden.

also nicht, wie ich annahm, von der gleichzeitigen Bildung der Monocarbonsäure her, sondern muss in einer tiefer gehenden Zersetzung seinen Grund haben. Die reine Säure ist vollständig farblos, doch nur mit einiger Mühe von einer gelblichen Verunreinigung zu befreien, am leichtesten durch Zersetzen der Salzsäureverbindung. Sie ist in reinem, auch kochendem Wasser schwer löslich, besonders in Form compacter Krystalle, die in Wasser gekocht, äusserst heftig stossen; noch schwerer löslich in Alkohol und Äther, leichter in angesäuertem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien.

Aus reinem Wasser schiesst sie in körnigen Krystallen, aus salzsäurehältigen in Prismen an, die oft mehrere Millimeter lang selten aber gut ausgebildet sind. In sehr hübschen, rosettenförmig vereinigten, kurzen Nadeln erhält man sie aus salzsäurehältigem Alkohol, der in der Hitze ziemlich gut löst und sehr reine Säure liefert.

Beim Verdunsten der salzsauren Mutterlauge wandeln sich die nadelförmigen Säurekrystalle in kurze, dicke Prismen der Salzsäureverbindung um, und zwar sowohl in Wasser als in Alkohol. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 158 — 159°, bei welcher Temperatur lebhafte Gasentwicklung eintritt. Die Säure krystallisirt wasserfrei und wird in wässeriger Lösung durch Eisenvitriol nicht verändert. Diese Eigenschaften stimmen mit Ausnahme des höher gefundenen Schmelzpunktes mit jenen der Cinchomeronsäure von Weidel überein und die Identität beider Säuren wird durch die Eigenschaften ihrer Salze ausser Zweifel gestellt.

Die Analyse bei 105° getrockneter Substanz ergab:

I. 0·2264 Grm. lieferten 0·4152 Grm. CO_2 und 0·0637 Grm. H_2O
II. 0·2198 „ „ 0·4021 „ „ „ 0·0652 „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5NO_4$
	I	II	
C.....	50·01	49·90	50·29
H.....	3·12	3·29	2·99

Neutrales Natronsalz. $C_7H_3Na_2O_4+2H_2O$. Wurde dargestellt durch genaue Neutralisation der im kochenden Wasser suspendirten Säure mit Ätznatron und krystallisirte beim Verdunsten über Schwefelsäure in gut ausgebildeten wasserhellen

Tafeln. Die Mutterlauge dieser dunstete an der Luft zu weissen Nadeln ein.

Sorgfältig zwischen Filtrirpapier abgetrocknete Krystalle ergaben bei der Analyse:

I. 0·3033 Grm. bei 110—120° getrocknet verlor 0·0429 Grm. H_2O.
II. 0·4220 Grm. lieferten 0·2507 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na.....	18·50	18·62
H_2O.....	14·14	14·57

Saures Natronsalz, $C_7H_4NaNO_4$, erhalten durch Auflösen von genau gewogener Säure in dem aus der gleichen Menge dargestellten neutralen Salze, wird beim Verdunsten über Schwefelsäure in kleinen körnigen Krystallen erhalten, die, zwischen Papier sorgfältig getrocknet, wasserfrei sind.

0·4365 Grm. lieferten 0·1593 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na.....	11·82%	12·16%

Die Zusammensetzung beider Natronsalze steht in Übereinstimmung mit den Angaben von H. Weidel und M. v. Schmidt.[1]

Auf Zusatz von Silberlösung zu der wässerigen verdünnten Auflösung der letzt beschriebenen Verbindung fallen körnige Krystalle des neutralen Silbersalzes heraus. Gut ausgebildete Prismen desselben Habitus werden erhalten, wenn eine Lösung der Säure in warmer verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat und dann tropfenweise mit Ammoniak versetzt wird, bis die entstehende Trübung beim Schütteln eben noch verschwindet. Auch dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

0·2837 Gr. der bei 95° getrockn. Verbindung gab 0·1604 Gr. Ag

	Gefunden	Berechnet
Ag....	56·53	56·69

Neutrales Calciumsalz. $C_7H_3CaNO_4+3H_2O$. Die mit Ammmoniak genau neutralisirte Lösung der Säure mit Chlorcal-

[1] Diese Akad. Ber. Juliheft 1879.

ciumlösung versetzt scheidet nach einiger Zeit wasserklare prismatische, ziemlich grosse Krystalle ab, die sehr häufig zusammengewachsen sind. Aus concentrirten und heissen Lösungen fallen kleine weisse Nädelchen heraus. Einmal fertig gebildet, ist das Salz in Wasser sehr schwer löslich, es dauert aber oft sehr lange, ehe es aus seinen Lösungen ausfällt. Die Anwesenheit von Chlorammonium und Chlorcalcium begünstigt auffallend die Löslichkeit; in beiden Fällen beschleunigt Alkoholzusatz die Krystallbildung.

Zur Analyse wurden gut ausgebildete Krystalle gewählt, die durch Pressen zwischen Filtrirpapier leicht von anhängender Mutterlauge befreit werden konnten.

I. 0·3290 Grm. lieferten 0·1675 Grm. $CaSO_4$.

II. 0·5009 Grm. lieferten bis 235° getrocknet 0·1089 Grm. H_2O, dann 0·1078 Grm. CaO.

III. 0·3686 Grm. lieferten bis 200° getrocknet 0·0803 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+3H_2O$
	I	II	III	
Ca	14.97	15·37	—	15·44
H_2O	—	21·74	21·79	20·85

Weidel und v. Schmidt fanden dieselbe Zusammensetzung während Hoogewerff und van Dorp[1] beim Kalksalz einer Säure, die zweifellos auch Cinchomeronsäure ist, einen Krystallwassergehalt von $3^1/_2$ Mol. beobachteten.

Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit die krystallographische Bestimmung des Kalksalzes vorzunehmen und mir hierüber mitzutheilen:

„Monoklinisch, $ac = 118° 50'$
Beobachtete Flächen 100, 010, 001.

	Beobachtet
100.001	= 61°10
100.010	= 96°
001.010	= 90°.“

[1] Berl. Ber. f. 1880, 62.

Die optischen Hauptschnitte sind auf Fläche 100 und 001, parallel der Kante dieser Fläche, was gegen die rhombische Aufstellung der Krystalle spricht.

Das Kupfersalz betreffend habe ich dieselben Beobachtungen, wie sie Hoogewerff und van Dorp mittheilen. Die von Ihnen hevorgehobene Differenz zwischen Ihren und Weidel's Angaben, dürfte sich dadurch erklären, dass, wie ich beobachtet habe, das in der Hitze ausgefallene Salz, beim Erkalten nicht mehr verschwindet, wenn überschüssiges Kupferacetat zugesetzt und längere Zeit erwärmt wird.

Die Salzsäureverbindung, $C_7H_5NO_4+HCl$, krystallisirt aus der in gelinder Wärme bewirkten Auflösung der Carbonsäure in concentrirter Salzsäure und entsteht, wie schon erwähnt, auch durch Einwirkung von Salzsäure auf feste Substanz. In concentrirter Salzsäure ist sie sehr schwer löslich, so dass sie mit derselben ohne Verlust gewaschen werden kann. Von viel Wasser wird sie zersetzt; mit wenig kochendem Wasser zusammengebracht, löst sie sich vollständig und krystallisirt dann unverändert aus, die stark verdünnte wässerige Lösung liefert bei einigem Stehen die freie Carbonsäure.

Sie krystallisirt sehr gut und stellt kurze, dicke Prismen dar, die gleichfalls von Herrn Prof. v. Lang gemessen wurden, der mir folgende Daten freundlichst zur Verfügung stellte:

„monoklinisch $a : b = 0 \cdot 9584 : 1$

$ac = 99° 45'$

Beobachtete Flächen 001, 110, 590.

	Beobachtet	Berechnet
$110.1\bar{1}0$	$= 86°44$	—
110.590	$= 16° 8$	16·10
110.001	$= 82 \cdot 56$	—.“

Rasch getrocknete Krystalle, die hiebei matt weiss wurden, lieferten mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure zersetzt 0·2821 Grm. ClAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4+HCl$
HCl ..	17·87%	17·93%

Die Salzsäureverbindung kann zur Reinigung der Säure vortheilhaft verwendet werden.

Platinsalz. Nach Weidel[1] vermag die Cinchomeronsäure kein Platinverbindung zu liefern. Ich habe das Gegentheil beobachtet. Wird die Salzsäureverbindung in Wasser, eventuell unter Zusatz von möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, setzt sie beim Stehen über Schwefelsäure gelbe blätterige Krystalle an, die in Wasser ziemlich schwer, leicht aber in verdünnter Salzsäure löslich sind. Letztere Eigenschaft erklärt vielleicht Weidel's entgegenstehende Angabe. Die gut abgepressten Krystalle sind der Analyse nach wasserfrei.

0·4117 Grm. lieferten 0·1081 Grm. Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_5NO_4)_2H_2PtCl_6$
Pt.....	26·25	26·51

Bemerkenswerth ist, dass das Salz bei etwa achttägigem Stehen über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust erfährt, der sehr nahe dem von 2 Mol. ClH entspricht.

Gefunden	Berechnet
9·10%	9·77%

Es steht dies wohl damit im Zusammenhange, dass die Salzsäureverbindung selbst sehr lose ist und gleichfalls auch im festen Zustande leicht Salzsäure verliert.

Aus salzsaurer Lösung krystallisirt das Platinsalz schwierig und in dünnen gelben Prismen.

Hier anknüpfend sei erwähnt, dass auch die Pyridintricarbonsäure ein Platindoppelsalz zu liefern scheint, zum wenigsten trocknete deren mit Platinchlorid versetzte Lösung zu langen gelben Nadeln ein, deren Aussehen verschieden von dem des Platinchlorids war, die indess an die Luft gebracht rasch zerflossen und auch in Alkohol sehr leicht löslich waren, so dass deren weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Der Nachweis, dass die Cinchomeronsäure unter Kohlensäureabspaltung aus der Pyridintricarbonsäure entstehe, schliesst

---

[1] Diese Akad. Ber. f. 1874, Aprilheft.

sich an das Ergebniss meiner eingangs erwähnten Untersuchung über den Zusammenhang der letzteren mit der Cinchoninsäure[1].

Das erste Oxydationsproduct des Cinchonins ist die Cinchoninsäure, die, wie ich nachwies, Chinolinmonocarbonsäure ist, dieselbe kann weiters zu Pyridintricarbonsäure oxydirt werden, aus welcher dann unter Kohlensäureabspaltung die Cinchomeronsäure entsteht. Die Chinolsäure Weidel's[2] ist ein durch gleichzeitige Oxydation und Nitrirung, unter Kohlensäureabspaltung entstehender Abkömmling der Cinchoninsäure, und somit wäre der Zusammenhang der von Weidel aus dem Cinchonin gewonnenen Säuren klargestellt.

Nach Weidel und Schmitt liefert die Chinolsäure mit Salpetersäure oxydirt eine allerdings nur geringe Menge von Cinchomeronsäure, was dafür spricht, dass jene die substituirenden Gruppen in Benzolkerne enthält. Dies wird schon darum wahrscheinlich, da ja das Pyridin äusserst schwierig Substitutionsproducte liefert, welche Eigenthümlichkeit es in das Chinolin mit übernimmt. Eine ähnliche Constitution dürfte dann auch der Oxycinchoninsäure von Königs[3] zukommen.

Schliesslich sei mir eine Bemerkung über die Nomenclatur der Pyridincarbonsäuren gestattet.

Der Name Oxycinchomeronsäure für die Tricarbonsäure des Pyridins, wie sie aus den Chinabasen gewonnen wird, ist wohl weiter nicht anwendbar, seitdem ich den Nachweis geliefert habe, dass sie zur Cinchomeronsäure, deren Natur als Pyridindicarbonsäure zuerst von mir erkannt wurde, in einem ganz anderen Verhältnisse steht, als es Weidel damals auffasste.

Nachdem die zweite bisher bekannte Tricarboxyridinsäure ohnedies Berberonsäure[4] heisst, die sogenannte Oxycinchomeronsäure von Hoogewerff und van Dorp, sowie von mir, stets als

---

[1] Zu demselben Ergebniss gelangten auch S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Berl. Ber. 1880, 62, indess hatte ich schon vor Ihnen von der Identität meiner Dicarbonsäure mit der Cinchomeronsäure kurz Mittheilung gemacht, wovon die zwei genannten Chemiker bei Abfassung ihrer citirten Abhandlung allerdings noch nicht in Kenntniss sein konnten.

[2] Diese Akad. Ber. f. 1874, Aprilheft.

[3] Ber. Ber. f. 1879, 99.

[4] Diese Akad. Ber. 1878. Maiheft.

Tricarbopyridinsäure genannt wurde, dürfte es sich wohl empfehlen, den Körper künftighin schlechtweg als solche zu bezeichnen.

Die von mir als γSäure benannte dritte Monocarbonsäure des Pyridins ist später von H. Weidel und Herzig als Isonicotinsäure[1] beschrieben, von Hoogewerff und van Dorp[2] welch' letztere allerdings von meinem Resultate wahrscheinlich ohne Kenntniss waren, als Pyrocinchomeronsäure dargestellt werden.

Da nun ein und derselbe Körper drei Namen trägt, so glaube ich schon um einer Verwirrung vorzubeugen, zu dem Vorschlag berechtigt zu sein, dass für die Folge jener gebraucht werde, den der erste Entdecker wählte und der vor den übrigen den Vorzug hat, die Constitution unzweideutig auszudrücken, d.i. γ Pyridincarbonsäure.

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1880, 1.

[2] Berl. Ber. 1880, 64.

Zur Kenntniss des Aldehydharzes.

Von G. L. Ciamician.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1880.)

Im Anschlusse an die bisher veröffentlichten Untersuchungen über natürliche Harze erschien es mir von Interesse, das Aldehydharz als einen Körper, welcher durch künstlich eingeleitete Condensation aus einer gut charakterisirten Verbindung hervorgeht, eingehender zu studiren; um so mehr als ausser den dürftigen Notizen, welche Liebig[1] und Weidenbusch[2] über diese Substanz geben, sonst keine weiteren Angaben über das Verhalten derselben gegen verschiedene Reagentien bekannt sind.

Das Harz wurde erhalten durch Erhitzen des Aldehydes mit essigsauerem Natron in zugeschmolzenen Flaschen auf 100° und Abdestilliren der flüchtigen Zwischenproducte, sowie auch durch Condensation des Aldehydes mittelst alkoholischen Kalis. Das entstehende Harz gab in beiden Fällen dieselben Zersetzungsproducte. Es stellt eine braune in dünneren Schichten gelbrothe, spröde, an Colophonium erinnernde amorphe Masse dar, welche beim Zerreiben ein ockergelbes Pulver liefert. Es löst sich in Alkohol und Kali nur sehr unvollständig auf.

I. Reduction durch Zinkstaub.

Es war zu vermuthen, dass die Reductionsproducte des Aldehydharzes Substanzen sein würden, welche der Fettreihe angehören, namentlich waren fette Kohlenwasserstoffe und Ketone zu gewärtigen. Der Versuch hat indess gezeigt, dass bei dieser Reaction nur aromatische Kohlenwasserstoffe auftreten.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 22, 273.

[2] Ebendaselbst 66, 152.

Die Reduction wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt, indem das fein zerriebene Harz mit der zehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, in weiten Röhren aus schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrome destillirt wurde. Anfangs wurden weitläufige Apparate aufgestellt zum Auffangen von gasigen Producten, welche möglicherweise hätten entstehen können, da es sich aber herausstellte, dass dergleichen absolut nicht auftreten, so genügte dieselbe Vorlage, die schon bei anderer Gelegenheit beschrieben wurde. Der Process verläuft, wie bei der Destillation der natürlichen Harze und die Menge des condensirten Öles entsprach auch ungefähr derselben Ausbeute, die ich sonst bei derartigen Operationen erhalten hatte. Aus 300 Grm. Harz bekam ich 100 CC. Destillat.

Die Verarbeitung desselben erfolgte auf die schon oft beschriebene Art. Das braungefärbte Öl wurde zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen in zwei Partien getrennt, und die nichtflüchtige einer abermaligen Reduction unterworfen.

Die so erhaltenen Öle wurden vereinigt und wiederholt umdestillirt. Sie erwiesen sich als ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die vollkommene Reinigung gelang durch anhaltendes Kochen über metallischem Natrium. Bei der darauffolgenden systematischen Fractionirung wurden folgende Siedepunkte erhalten: 134—136°, 158—160° und 230—232°.

Die bei 134° bis 136° siedende Fraction war ein farbloses Öl von aromatischem Geruch und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel C_8H_{10} führten:

0·2030 Grm. Substanz gaben 0·6733 Grm. CO_2 und 0·1757 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für C_8H_{10}
C	90·45	90·57
H	9·60	9·43

Die Dampfdichte[1] bestätigte die angegebene Formel:

Angewandte Substanz	0·0450 Grm.
Angewandtes Quecksilber	1119·3 „
Ausgeflossenes Quecksilber	211·0 „

[1] Nach Goldschmiedt und Ciamician. Akad. Ber. LXXV. Bd. März-Heft 1877.

Anfangstemperatur des Quecksilbers	26°
Temperatur des Bades	180°
Höhe der wirksamen Drucksäule	87·0 Mm.
Barometerstand	752·5 Mm.

	Beobachtet	berechnet für C_8H_{10}
Dampfdichte	54·4	53·0

Oxydirt man eine Probe mit chromsauerem Kali und Schwefelsäure, so entsteht fast quantitativ Benzoësäure, welche an ihren physikalischen Eigenschaften, sowie am Schmelzpunkt (120°) erkannt wurde.

Die Fraction besteht somit aus Äthylbenzol, womit auch der gefundene Siedepunkt in Übereinstimmung steht.

Die Partie, welche zwischen 158° und 160° überging, gab bei der Analyse Zahlen, welche zusammengehalten mit der Dampfdichte mit Sicherheit zur Formel „C_9H_{12}" führten. 0·2335 Gr. Substanz gaben 0·7688 Gr. Kohlensäure und 0·2113 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
C	89·72	90·00
H	10·06	10·00

Dampfdichte:

Angewandte Substanz	0·0458 Gr.
Angewandtes Quecksilber	1117·0 „
Ausgeflossenes Quecksilber	211·2 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	22·5° C.
Temperatur des Bades	200 ° „
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	86 Mm.
Barometerstand	748·2 „

	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
Dampfdichte	60·5	60·0

Bei der Oxydation dieser Fraction mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch entstehen zwei Säuren, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden. Die in kochendem Wasser lösliche Säure, welche in weit überwiegender Menge auftrat, liess sich sofort als Isophtalsäure erkennen. Sie

stellte eine weisse, in Nadeln krystallisirende Substanz dar, welche sublimirbar war und einen über 300° liegenden Schmelzpunkt zeigte. — Die in Wasser unlösliche Säure erwies sich als Terephtalsäure, ein weisses amorphes Pulver, welches ohne zu schmelzen flüchtig war.

Aus dem Ergebnisse der Oxydation geht somit hervor, dass die in Rede stehende Fraction ein Gemenge von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen war, nämlich von Meta- und Paraäthyltoluol, wovon der erstere der Menge nach bei weitem vorherrschte.

Die letzte Fraction stellte ein dickliches, etwas gelbgefärbtes Öl dar, welches einen aromatischen, an Naphtalin erinnernden Geruch besass. Da es die Eigenschaft zeigte mit Pikrinsäure eine Verbindung zu bilden, so wurde dieses Verhalten gleich benützt um den Kohlenwasserstoff rein darzustellen. Durch Zusammenbringen desselben mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzer Zeit orangerothe Nadeln ausscheiden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommen die Krystalle eine orangegelbe Färbung, welche sie dann unverändert beibehalten. Sie schmelzen bei 118·2° (corr.), eine Zahl, welche mit dem von mir beobachteten Schmelzpunkte[1] der Pikrinsäureverbindung des Methylnaphtalin (116—117°) übereinstimmt. Durch Kochen mit verdünntem Ammon erhält man aus der beschriebenen Verbindung den Kohlenwasserstoff wieder, welcher durch Destillation im Dampfstrom vom pikrinsaueren Ammon getrennt wird. Es stellt nach dem Trocknen ein farbloses Öl dar, welches einen aromatisch-gewürzhaften, an Naphthalin erinnernden Geruch hat und bei 231—232° siedet. Dieser Siedepunkt kommt dem von R. Fittig synthetisch dargestellten Methylnaphtalin zu, welches auch bei der Reduction der sogenannten Terpenharze auftritt.

Die Analyse und Dampfdichte führten auch wirklich zur Formel „$C_{11}H_{10}$“:

0·1935 Grm. Substanz gaben 0·6585 Grm. Kohlensäure und 0·1265 Grm. Wasser.

---

[1] Akad. Berichte. LXXVI. Bd. Juli-Heft 1877.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für $C_{11}H_{10}$
C.....	92·81	92·94
H.....	7·26	7·06

Dampfdichte:

Angewendete Substanz	0·0407 Grm.
Angewendetes Quecksilber	1121·0 „
Ausgegossenes Quecksilber	229·5 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	25·0° C.
Temperatur des Bades	278·3° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	88 Mm.
Barometerstand	744·5 „

	Beobachtet	berechnet für $C_{11}H_{10}$
Dampfdichte.....	70·97	71·00

Bei der Oxydation gelang es mir nicht, krystallisirte Producte zu erhalten.

Die Substanzen, welche bei der Reduction des Aldehydharzes durch Zinkstaub entstehen, sind also lauter aromatische Kohlenwasserstoffe, und zwar:

Äthylbenzol,
Meta- und Paraäthyltoluol und
Methylnaphtalin.

Es ist auffallend, dass diese Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Äthylbenzol dieselben sind, welche durch Reduction der in der Natur vorkommenden Terpenharze erhalten werden.

II. Oxydation durch Salpetersäure.

War es auch durch die Reductionsproducte sehr wahrscheinlich gemacht, dass der aus Aldehyd durch Condensation entstehende harzartige Körper den aromatischen Verbindungen sehr nahe stehen musste, so erschien es doch sehr wünschenswerth, diese Vermuthung durch das Studium der Oxydationsproducte zu erhärten.

Übergiesst man fein zerriebenes Aldehydharz mit concentrirter Salpetersäure, so färbt sich das gelbrothe Pulver augenblicklich dunkelbraun, ohne dass man anfangs weitere Veränderungen beobachten könnte. Nach einigen Minuten aber beginnt eine äusserst heftige von starker Wärmeentwickelung begleitete Reaction, die zur Verkohlung, ja zur Entzündung des Harzes führen kann. Unter massenhafter Entwickelung von braunrothen Dämpfen und trockenen Destillationsproducten des Harzes verwandelt sich dasselbe in eine kohlige Masse, welche nicht zu weiteren Reactionen verwendet werden konnte. Um die Reaction zu mässigen und die Verkohlung hintanzuhalten, verfährt man folgendermassen. Man trägt das fein gepulverte Harz in einen durch Eis gut gekühlten Kolben ein, welcher die Salpetersäure enthält, wendet aber einen starken Überschuss derselben an, damit die Säure gleich als Verdünnungsmittel wirke. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaction, wobei die Flüssigkeit trotz der Kühlung ins Sieden geräth und rothbraune Dämpfe ausstösst. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat sich das Harz in der Säure vollkommen gelöst und die Reaction so weit gemässigt, dass man durch Erwärmen die Flüssigkeit im Sieden erhalten muss, worin man sie unter Erneuerung der verdampfenden Säure durch einige Tage fort erhält. Beim Abkühlen scheidet sich ein lichtgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches sich beim Abdampfen der Flüssigkeit vermehrt. Man befreit dasselbe mittelst der Saugpumpe von der sauren Mutterlauge und lässt es auf einer Thonplatte eintrocknen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich durch fortgesetztes Kochen noch weitere Mengen des krystallinischen Körpers erhalten und nur ein kleiner Rest hinterbleibt als harzige gelbe Schmiere.

Die gelbgefärbte krystallinische Substanz löst man in kochendem Wasser auf und filtrirt die lichtgelbe Lösung von ungelöst gebliebenen, halbfesten Harzflocken ab. Aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein nur mehr schwach gefärbter krystallinischer Körper aus, welcher durch nochmaliges Umkrystallisiren in Form von kleinen weissen Nadeln erhalten wird.

Die Substanz, welche so aus dem Aldehydharz durch Oxydation hervorgeht, ist eine in kochendem Wasser schwer lösliche

Säure, welche erst über 300° schmilzt und sublimirbar ist. Mit Barytwasser gibt sie ein leichtlösliches Salz. Aus diesen Eigenschaften konnte die Säure leicht als Isophtalsäure erkannt werden. Eine damit ausgeführte Analyse erbrachte den Beweis dafür: 0·2050 Grm. Substanz lieferten 0·4334 Grm. Kohlensäure und 0·0678 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	für $C_8H_6O_4$ berechnet
C.....	57·65	57·83
H	3·68	2·63

Ausser Isophtalsäure und Kohlensäure entstehen bei der Oxydation des Aldehydharzes keine weiteren Producte. Die Ausbeute beträgt ungefähr 5—6%.

III. Einwirkung von schmelzendem Aetzkali.

Hlasiwetz und Barth[1] erhielten, als sie gelegentlich ihrer bekannten Untersuchungen über das Verhalten der natürlich vorkommenden Harze gegen schmelzendes Ätzkali, Aldehydharz dieser Behandlung unterwarfen, geringe Mengen eines Körpers, welcher sich durch eine rothe Eisenreaction kennzeichnete. Da die beschriebenen Versuche nur zu aromatischen Verbindungen führten, so war es von Interesse zu untersuchen, in welcher Beziehung dieser damals nicht näher untersuchte Körper, zu den anderen Zersetzungsproducten des Aldehydharzes stehen würde.

Zur Ausführung dieser Reaction wurde das Harz aus Aldehyd mittelst alkaholischen Kalis dargestellt, da es sich herausstellte, dass das durch Erhitzen mit essigsaurem Natron in zugeschmolzenen Flaschen erhaltene Harz dieselben Producte lieferte.

Die Ausbeute an Harz war unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine quantitative, da die Bildung von intermediären Producten gänzlich vermieden wurde. Man verfährt am besten so, dass man reinen, absoluten Aldehyd, welcher zuvor mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in eine Kältemischung gestellt wurde, mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung im Überschusse versetzt.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 138, 61.

Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelbraun und nach kurzer Zeit ist der Geruch des Aldehydes verschwunden und dafür jener des Crotonaldehydes aufgetreten. Man lässt das Ganze 24 Stunden stehen und erhitzt dann am Rückflusskühler durch einige Zeit auf 100°. Dabei verschwindet jeder Geruch und nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibtdas Harz als weiche Masse, die nach kurzer Zeit fest und spröde wird. Dieselbe kann, ohne dass man sie vom Kali befreit, direct verschmolzen werden.

Diese Operation führt man in der gewöhnlichen Weise aus, indem man das Harz in Portionen von je 50 Grm. in das schmelzende Kali einträgt. Die Einwirkung desselben auf das Aldehydharz spielt sich in drei von einander scharf getrennten Phasen ab. Anfangs bläht sich das auf dem geschmolzenen Kali schwimmende Harz stark auf, ohne dabei seine Consistenz zu verlieren. Dieses Stadium dauert bei 50 Grm. Harz ungefähr eine halbe Stunde. Nach dieser Zeit fängt es an zu erweichen und bildet eine schwarze schaumige Masse. Dabei beginnt die eigentliche Reaction, welche sich durch eine reichliche Entwickelung eines aromatisch riechenden Rauches kundgibt. Diese zweite Phase, während welcher man, um ein Übersteigen des Inhaltes der Schale zu vermeiden, fleissig rühren muss, dauert unter steigender Entwickelung von Dämpfen ungefähr eine Stunde.

Dabei löst sich aber das Harz nie in dem geschmolzenen Kali auf, sondern bildet mit demselben eine Art Emulsion. Die dritte Phase, welche nur wenige Minuten dauert, gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Masse plötzlich krümlig wird und die Rauchbildung nachlässt; man muss nun gleich das Feuer entfernen, da sonst Verkohlung eintreten würde.

Beim Neutralisiren scheidet sich das Harz zum grössten Theile als schwarzbraune Masse wieder aus. Die abfiltrirte Lösung ist gelb gefärbt und riecht deutlich phenolartig. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man, nach dem Abdestilliren desselben einen halbfesten Rückstand, welcher aus einem flüssigen Phenol und zwei festen aromatischen Säuren mit der charakteristischen rothen Eisenreaction besteht.

Um das Säurengemisch vom Phenol zu trennen, wurde der ganze Rückstand in Wasser gelöst und im Dampfstrom destillirt,

aber nur so lange als das Destillat keine rothe Eisenreaction gab, weil auch die Säuren mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration von etwas ausgeschiedenen harzigen Substanzen getrennt und hierauf mit neutralem essigsaurem Blei gefällt, Niederschlag und Filtrat entbleit und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Die mit Bleizucker fällbare Säure erwies sich als identisch mit der von F. Tiemann und Reimer[1] synthetisch dargestellten und von O. Jacobsen[2] durch Verschmelzen des flüssigen Metaxylenol mit Kalihydrat erhaltenen α Oxyisophtal-Säure. Sie stellte ein weisses Pulver dar, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter löslich ist, welche Lösung durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt wird. Die Reaction tritt auch ein, wenn die Lösung zuvor mit Salzsäure angesäuert ist. Die Säure ist sublimirbar und schmilzt bei 283° bis 284° (corr.). Jacobsen gibt den Schmelzpunkt zu 283° bis 285° (corr.) an.

0·1507 Grm. Substanz gaben 0·2930 Grm. Kohlensäure und 0·0483 Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C.....	52·78	52·74
H.....	3·54	3·29

Ein Theil der Säure wurde mit Barytwasser genau neutralisirt und auf diese Weise ein Barytsalz erhalten, welches die Zusammensetzung hatte, die M. W. Iles und J. Remsen[3] von diesem Salze geben. Es ist krystallwasserfrei.

0·2110 Grm. Barytsalz gaben 0·1568 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5Ba$
Ba.....	43·69	43·21

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft. X., 1571.

[2] Ebendaselbst. XI., 377.

[3] Ebendaselbst. XI., 581.

Die durch Bleiacetat nicht fällbare Säure wurde durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und stellte so kleine farblose Nadeln dar, welche sich bei 173° verflüssigten. Sie gibt mit Eisenchloridlösung eine violette Färbung, welche durchaus verschieden ist von jener der eben beschriebenen α Oxyisophtalsäure. In ihren Eigenschaften stimmt sie mit der von F. Tiemann und C. Schotten[1] aus Salicylsäure dargestellten Metahomosalicylsäure (Oxytoluylsäure), welche auch bei 173° schmilzt, vollkommen überein.

0·2789 Grm. Substanz gaben 0·6441 Grm. Kohlensäure und 0·1279 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C.....	62·97	63·16
H.....	5·09	5·29

Eine Probe wurde genau mit Barytwasser neutralisirt und auf diese Weise ein Baryumsalz erhalten, welches die Zusammensetzung „$(C_8H_7O_3)_2Ba+1^1/_2OH_2$“ hatte.

0·5820 Grm. Salz gaben 0·0345 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Ba+1^1/_2OH_2$
OH_2.....	5·93	5·81

0·5475 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·2801 Grm. Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Ba$
Ba.....	30·00	29·98

Das mit Wasserdämpfen übergegangene Phenol wurde aus dem Destillat mit Äther extrahirt und nach dem Trocknen umdestillirt. Die Menge desselben war aber zu gering, um eine

[1] Ber. d. deut. chem. Gesellschaft. XI., 777.

verlässliche Siedepunktsbestimmung zu ermöglichen. Die Analyse und Dampfdichte ergaben für denselben die Formel „$C_8H_{10}O$."

0·2065 Grm. Substanz gaben 0·5942 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. OH_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O$
C.....	78·45	78·69
H.....	8·20	8·19

Dampfdichte.

Angewendete Substanz	0·0658 Grm.
Angewendetes Quecksilber	1036·4 „
Ausgeflossenes Quecksilber	349·4 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	27°
Temperatur des Bades	257°5
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	100 Mm.
Barometerstand	745 „

	Beobachtet	Berechnet für $C_8H_{10}O$
Dampfdichte.....	60·6	61·0

Um zu entscheiden, ob das vorliegende Phenol ein Xylenol oder ein Äthyphenol sei, wurde dasselbe mit Kalihydrat verschmolzen. Aus der angesäuerten Schmelze erhält man durch Extraction mit Äther dasselbe Säuregemisch, welches beim Verschmelzen des Harzes mit Kali erhalten wurde. Es ist daher das bei dieser Reaction in kleinen Mengen auftretende Phenol ein Metaxylenol, und zwar wahrscheinlich dasselbe, aus welchem Jacobsen die α Oxyisophtalsäure erhalten hat.

Die Ausbeute an Säuren und Phenol ist, da sich die grösste Menge des Harzes der Reaction entzieht, eine sehr geringe und beträgt ungefähr $1^1/_2\,\%$.

Es wurde schon früher erwähnt, dass beim Verschmelzen des Aldehydharzes mit Kali eine starke Entwickelung von aromatisch riechenden Dämpfen sich einstellt. Da auch andere, natürlich vorkommende Harze bei dieser Behandlung sich ähnlich verhalten, so erschien es wünschenswerth, die Natur dieser Dämpfe näher zu untersuchen. Wenn man das Harz anstatt in

einer offenen Schale in einer mit Kühler verbundenen eisernen Retorte mit Kali erhitzt, so erhält man neben Wasser ein öliges Destillat. Dieses besteht, wie die weitere Prüfung ergeben hat, aus denselben aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche bei der Reduction des Harzes durch Zinkstaub auftreten.

Die Umwandlungsproducte des Aldehydharzes sind somit ausschliesslich aromatische Verbindungen, welche in ziemlich naher Beziehung zu einander stehen. Die Reduction durch Zinkstaub liefert die Kohlenwasserstoffe: Äthylbenzol, Metaäthyltoluol (neben Paraäthyltoluol) und Methylnaphtalin; bei der Oxydation erhält man Isophtalsäure und durch Einwirkung von schmelzendem Ätzkali entsteht: α Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure und Metaxylenol.

Man kann daher wohl annehmen, dass dem Aldehydharz ein Kohlenstoffskelett ähnlich den aromatischen Körpern zu Grunde liegt, eine Vermuthung, die auch auf andere Harze ausgedehnt werden kann.

Die eben beschriebenen Zersetzungsproducte sind ausserdem sehr ähnlich jenen, welche die natürlichen Harze liefern; namentlich scheinen die Terpenharze mit dem Aldehydharz manches gemein zu haben. Die bei der Reduction des Letzteren auftretenden Kohlenwasserstoffe sind mit Ausnahme des Äthylbenzols dieselben, welche auch aus den Terpenharzen durch dieselbe Reaction hervorgehen; und die Isophtalsäure wurde ebenfalls bei der Oxydation des Colofoniums erhalten. Auch die grosse Widerstandsfähigkeit gegen schmelzendes Kali ist dem Aldehydharz, sowie den Terpenharzen eigen.

Die Bildung des Ersteren ist somit als ein neuer Weg zu betrachten von Körpern der Fettreihe mit minderem Kohlenstoffgehalte zu aromatischen Verbindung zu gelangen, und da diese Condensation in verschiedenen Phasen vor sich geht, wie aus der vorläufigen Mittheilung von Lieben und Zeisel[1] ersichtlich ist, so wird es von grossem Interesse sein, die betreffenden Zwischenproducte näher kennen zu lernen.

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 1879. S. 570.

Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden, besonders von *Dolium galea*.

Von **Richard Maly** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1880.)

In meinen Untersuchungen über die Säurebildung im Organismus [1] habe ich die Mittel kennen gelehrt, über die der Thierleib verfügt, um aus alkalischen Flüssigkeiten saure Secrete, vor Allem Chlorwasserstoff hältigen Magensaft zu erzeugen. Ein Fall von Säurebildung, der zwar ausserhalb der Wirbelthiere stehend, durch die Intensität der auftretenden Säure aber eine besondere Aufmerksamkeit beansprucht, ist die Bildung freier Schwefelsäure durch den grossen Prosobranchier *Dolium galea* und einige andere Gastropoden.

In dem Secret, das *Dolium galea* ausspritzt und das herkömmlich als Speichel [2] bezeichnet wird, ist durch die Untersuchungen von Bödecker und Troschel [3] und durch die späteren von de Luca und Panceri die Gegenwart von freier Schwefelsäure nachgewiesen worden; über die Art, wie dieselbe aber hier entstehen könnte, hat man sich nie ausgesprochen und keine Versuche darüber angestellt.

Troschel beschreibt die Gewinnung des Secrets von *D. g.* in folgender Weise: Als man an einem Thiere die dünne Schale in der Gegend der Spira zerschlug, streckte es sich weit aus der Schale und schob auch

---

[1] Diese Sitzungsberichte 1877, II. Abth., Juniheft.

[2] Während von den Zoologen bisher dieses Secret durchaus als Speichel und die es liefernden Drüsen als Speicheldrüsen bezeichnet werden, vergleicht neuestens Kruckenberg (Untersuchungen a. d. physiol. Institute in Heidelberg, Band I. 327 und II. 1) die sauren Secrete von *Dolium, Cassis, Aplysia* etc. nicht dem Magensafte höherer Thiere, noch weniger dem Speichel derselben, sondern nur dem Lebersecrete.

[3] Chem. pharmazeut. Centralbl. 1854, p. 771.

den Rüssel so weit aus dem Munde hervor, dass er eine Länge von 6—7 Zoll und eine Dicke von 1 Zoll erhielt. Mit diesem Rüssel fuhr das Thier nach allen Seiten umher, wie wenn es sich vertheidigen wollte. Als man den Rüssel nahe vor seinem etwas trompetenartig erweiterten Ende mit zwei Fingern anfasste, spritzte das Thier plötzlich einen dicken Strahl einer glashellen Flüssigkeit aus, der einige Fuss weit auf den Fussboden des Zimmers fiel, auf dessen Kalkplatten man sogleich ein starkes schäumendes Aufbrausen sah. Von einem in gleicher Weise behandelten Thiere wurde die Flüssigkeit aufgefangen. Sie war farblos, nicht schleimig, zeigte noch nach einem halben Jahre weder Fäulniss noch Schimmelbildung. Sie war geruchlos, von 1·039 sp. G. und sehr sauer. Bödecker fand in 100 Theilen. 0·4 HCl; 2·7 H_2SO_4 (frei); 1·4 an Basen gebundene Schwefelsäure; 1·6 Basen (Magnesia, Kali, Natron, etwas Ammon, sehr wenig Kalk) und 93·9 Wasser.

Da in den Eingeweiden der Thiere an den Tangstücken sich noch Theilchen von Kalkschalen befanden, die in den sauren Saft gebracht, sich sofort unter Aufbrausen lösten, so vermuthete Troschel, dass der saure Saft nicht als Verdauungssecret, vielmehr als Vertheidigungsmittel zu fungiren habe.

De Luca und P. Panceri,[1] welche das Vorkommen freier Schwefelsäure im Doliumspeichel nochmals als neu entdeckt angaben, obwohl der Befund von Troschel und Bödecker keineswegs seither vergessen oder unbeachtet geblieben ist, fügten zu der vorhandenen Secretanalyse einige neue, in denen noch etwas höhere Posten für die freie Schwefelsäure (3·3 bis 4·05 Procent) und sonst ähnliche Angaben wie bei Bödecker vorkommen.

Eine neue Angabe aber fügen de Luca und Panceri durch die Beobachtung hinzu, dass die grossen sackartigen Speicheldrüsen im lebenden Zustande lebhaft Kohlensäure entwickeln. „Lorsque, par des incisions, la partie intérieure des glandes est mise au contact de l'air, on voit se dégager dans les tuyaux à cul-de-sac, dont se compose la presque totalité de la glande, des bulles gazeuses d'acide carbonique pur. — Une glande du poids de 75 Grm. à dégagé sous l'eau 200 cent. cub. d'acide carbonique.“ Und später: „le dégagement gazeux devient abondant et produit une effervescence comparable à celle de la bière ou du vin de Champagne sous la pression ordinaire de l'atmosphère.“ Das Gas soll sich entwickeln, wenn die Drüsen aus dem frischen Thiere genommen und unter Wasser oder Quecksilber gebracht werden. Am auffallendsten ist aber die Angabe, dass das Drüsengewebe, mit dem sauren Secret des Thieres selbst zusammengebracht, sich wie ein Carbonat verhält. Über die Art des Vorhandenseins der Kohlensäure äussern sich L. und P. nicht und lassen es dahingestellt, ob sie anfänglich gebunden ist oder ob sie frei und nur durch den Druck, den die äussere Haut auf die inneren Partien ausübt, verflüssigt gehalten wird.

[1] Compt. rend. 65. 577 und 712. 1867.

Das ist der Stand der Kenntnisse über dieses merkwürdige Vorkommniss, gegen welche, bei der Art, wie de Luca und Panceri ihre zum Theil in Bücher übergegangene Darstellung geben, nur zu bemerken ist, dass das, was kurzweg Drüsen „glandes" genannt wird, eigentlich gar keine Drüsen sind, dass dies vielmehr nur Sammelorte, Behälter für den secernirten Saft sind, wie schon Troschel angegeben hat. Ganz allgemein kommen bei den Prosobranchiern[1] ein paar Speicheldrüsen vor, die neben der Speiseröhre hinter dem Schlundring liegen; bei *Dolium*, *Cassis* und *Triton* zeigen aber die Drüsen einen besonderen Bau indem sie in zwei Abtheilungen getrennt sind, eine kleine vordere feste und eine grössere hintere schlammige Abtheilung. Diese letztere zeigt kaum einen drüsigen Bau, sondern hat viele Membranen und Balken im Innern und ist von einer festen glänzenden Haut bekleidet, in der sich netzartig einzelne Muskelfasern finden. Nur die vordere Abtheilung ist acinös.

Diese Verhältnisse muss ich hier andeuten, weil beim Öffnen von einem *Dolium galea*, die durch ihre Grösse zunächst in die Augen fallenden Organe, die von L. und. P. als Drüse bezeichnet werden „supérieure à celle des œufs de poule ordinaire" eben jene schwammigen Reservoirgebilde und nicht die eigentlichen, sehr viel kleineren und dagegen fast verschwindenden Drüsen sind und weil durch die Kleinheit der eigentlichen Drüsen der Vorgang der Bildung so grosser Mengen sauren Secretes noch räthselhafter wird.

Mir war es nicht möglich, hier lebende Exemplare zu erhalten, aber ich habe durch die zoologische Station in Neapel kürzlich in Weingeist gelegte Exemplare an mich gebracht, von denen das eine sehr lebenskräftige Thier vor der Präparation sein Secret in einem langen Strahle heftig ausgestossen hatte; dasselbe konnte zum Theil aufgefangen werden und war der Sendung beigelegt. An diesen Thieren war es mir leicht möglich, die anatomischen Verhältnisse, wie sie von den Zoologen beschrieben worden sind zu verfolgen, wobei mir Professor Eilh. Schulze gütigst behilflich war, so vor Allem den langen der Speiseröhre parallelen

[1] Bronn, Classen und Ordnungen des Thierreiches. Leipzig, Heidelberg, Malacozoa. Band III. 2. Abth.

Verlauf der Drüsenausführungsgänge und deren Mündung weit vorne an der Mundmasse, wodurch die Verwendung des Secrets zur Verdauung innerhalb des Darms so sehr unwahrscheinlich wird, weil es dann bei der Mundmasse angekommen, den langen Weg wieder umgekehrt zurücklegen müsste.

Mit dem erhaltenen Doliumspeichel, dessen Aufsammlung ich Herrn Müller in Neapel verdanke, und dessen Menge circa 50 CC. betrug, konnte ich die folgenden Versuche anstellen, die nebst der Bestätigung bisheriger Angaben auch andere Fragen erledigen, so namentlich die, welche über die Natur des Secrets als Verdauungssaft aufgeworfen worden sind.

Das Secret war farblos, schwach opalisirend, färbte Lakmus stark roth, Corallin gelb und gab zu 5—6 Tropfen mit einer Spur Rohrzucker im Wasserbade trocken gedampft, starke Schwärzung. Auch andere Proben auf freie Mineralsäuren gelangen schon mit kleinen Mengen der Flüssigkeit; so die Mohr'sche Probe: in zwei kleinen Gläschen wird Wasser mit einigen Tropfen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd und etwas Rhodankalium versetzt. Beide sind erst nur hellgelb; werden nun in das eine wenige Tropfen des Secrets gebracht, so treten sofort die dunkelbraunen Wolken des Eisenrhodanids auf. — Ein wenig Ultramarin mit Wasser zur blauen Milch angerührt, wird vom Secret entfärbt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. — Methylanilinviolett wird von Einem Tropfen Secret blau, vom zweiten schon grün gefärbt.

Trotz dieser deutlichen Reactionen habe ich bei einem Titrirversuche weniger Säure gefunden als die älteren Analysen angeben. Von der angewandten Lauge, von der 1 CC. 24 Milligr. SO_3 entsprach, wurden wurden zur Neutralisation von 6 CC. Secret 2 CC. verbraucht, unter Anwendung von Corallin als Indicator. Dies entspräche 0·8 Procent SO_3 oder 0·98 Procent H_2SO_4.

Mit dem grösseren Theile des Secrets wurden Verdauungsversuche gemacht. Hoppe-Seyler[1] hat einmal speciell darauf hingewiesen, dass es wünschenswerth wäre zu untersuchen, ob ein pepsinähnliches Ferment im Doliumspeichel enthalten ist. Neuerdings sind zwar vielerlei Beobachtungen über den Enzym-

[1] Arch. f. d. ges. Physiol. 14. 395. 1876.

bestand bei niederen Thieren von C. F. W. Kruckenberg[1] in Kühne's Laboratorium gemacht worden, aber über den Doliumspeichel, das auffallendste aller Gastropodensecrete, kommt darin nichts vor.

Zur Prüfung auf Pepsin wurden vier Verdauungsproben angesetzt: 1. Fibrinfloke + HCl; 2. Fibrin + HCl + Secret; 3. Albumin + HCl; 4. Albumin + HCl + Secret, von denen 1 und 3 als Controle dienten. Alle vier kamen ins Wasserbad von 40° C. und blieben darin 7 Stunden. Nirgends war eine Verdauung zu beobachten; Versuch und Controle verhielten sich ganz gleich.

Behufs Nachweis eines tryptischen Enzyms wurden weitere Proben gemacht; 1. Fibrin mit etwas verdünntem neutralisirtem Secret und noch 10 Tropfen verdünnter Sodalösung; 2. Fibrin, Wasser und Sodalösung wie vorher. Nach sechsstündiger Digestion bei 40° war keine Veränderung am Fibrin zu beobachten. Ebenso wenig war dies der Fall, als nicht in alkalisch gemachtem, sondern blos mit neutralisirtem Saftgemisch digerirt wurde. Es ist also auch kein dem Pankreasenzym der höheren Thiere entsprechendes Eiweisverdauungsferment im Doliumspeichel enthalten.

Endlich wurden auch Saftproben auf ihre eventuelle amylolytische Wirkung geprüft, indem man sie mit Wasser und verdünntem Kleister gemischt ins Verdauungsbad brachte und zwar 1. neutralisirt, 2. mit der ursprünglichen (nur durch den Wasserzusatz verringerten) sauren Reaction; 3. war Controle ohne Secret. Nach vier Stunden war nirgends weder der Kleister aufgehellt, noch eine Zuckerreaction zu erhalten.

Eine andere Portion Saft wurde durch Auspressen einer grossen Drüse (Reservoir) erhalten. Obwohl das Thier schon etwa zwei Wochen in Alkohol gelegen hatte, war der Inhalt des Sackes nach dem Aufschlitzen stark sauer. Der ausgepresste Saft enthielt mikroskopische runde Körnchen und Tröpfchen, die mit Jod gelb wurden, und andere nicht runde, gleichmässig geformte Körperchen, die mit Jod sich blau färbten.

---

[1] Jahresber. d. Thierchem. 8. 300 u. 301. 1878.

Das schlammige Maschengewebe eines zweiten Drüsensackes wurde in Substanz selbst auf Enzyme geprüft, denn es war wohl denkbar, dass das lockere und zellige Gewebe wie ein oberflächenreicher Körper wirkend, speciell unter dem Einflusse des Alkohols, die fein vertheilten Körper leicht adhärirenden Enzyme fixirt hätte. Es wurden also Stückchen des Gewebes selbst mit Fibrin oder Eiweis und Säure digerirt, aber weder das maschige Gewebe selbst, noch die zugefügten Eiweisstoffe wurden gelöst oder verändert. Ebenso wenig war bei gleicher Anordnung eine Stärkeveränderung zu beobachten. Das Reservoirgewebe verhält sich gleich dem Secret völlig unwirksam; die gewöhnlichen Verdauungsfermente fehlen also in beiden. Man kann nicht einwerfen, dass die vorgenannten Proben bei einer den warmblütigen Thieren entsprechenden Temperatur gemacht worden sind, denn in jenen Fällen, in welchen peptische Fermente bei kaltblütigen Thieren untersucht worden sind, fand man sie zwar entgegen dem Säugerpepsin schon bei niedrigen Temperaturgraden wirksam, aber doch auch noch bei 40° C. Ja Kruckenberg beobachtete, dass der alkalische Verdauungssaft aus dem Digestionsstractus von Sepiola-, Sepia- und Eledonearten zwar noch bis 10° herab, am energischesten aber bei 40° auf Fibrin verdauend wirke.

Es scheinen daher nach Allem die Speicheldrüsen von Dolium und deren Secret mit der Verdauung nichts zu thun zu haben, was mit dem erwähnten anatomischen Bau in Einklang steht. Vielmehr naheliegend scheint der Zweck, ausgestossen zu werden; ob dann der Saft noch als Vertheidigungsmittel dienen soll oder nicht, dafür habe ich pro und contra nichts vorzubringen. Aber ich glaube nicht, dass man davon ausgehen muss, dem fertigen Secret überhaupt eine Verwendung zuzuschreiben, es hat vielleicht, wenn es einmal secernirt ist, seinen Dienst schon gethan. Kennen wir doch im vollkommneren Säugerorganismus Körper, die fortlaufend erzeugt und regelmässig, sogar mitten in den Darmtractus hinein entleert werden, obwohl ihnen Niemand eine Rolle zuschreibt, die vielmehr zu gar nichts nütze gehalten werden. In solchem Falle befinden sich z. B. die Gallenfarbstoffe, und in gleichem Sinne könnte die Schwefelsäure, respective der Speichel von Dolium ein Nebenproduct eines sonst für das Thier

nothwendigen Processes sein. Die Annahme, dass die Schwefelsäure ein Nebenproduct jener noch unbekannten Reihe von Processen ist, durch die das Calciumcarbonat für das Gehäuse geliefert wird, schiene nicht unplausibel, wird aber dadurch nicht bekräftigt, dass die Masse des Kalkgehäuses bei den verschiedenen Gattungen der Entwicklung der Speicheldrüsen nicht proportional ist.

Ich komme nun zu der Frage, durch welche Vorgänge die freie Schwefelsäure in diesen Thieren sich bilden könnte und betrachte die Untersuchung darüber als einen Appendix zu denen über die Säure des Magensaftes, muss aber gestehen, dass die daran verwandte Mühe nicht gelohnt wurde.

Bei gleichem Verhalten von Gypslösung, wie der von Chlorcalcium zu gewöhnlichem Natriumphosphat müsste neben der Hauptreaction:

$$CaSO_4 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + Na_2SO_4 \qquad 1)$$

indem ein Theil des gebildeten Calciumphosphates weiter auf Calciumsulfat einwirkt, nach der Gleichung:

$$2(CaHPO_4) + CaSO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \qquad 2$$

auch freie Schwefelsäure entstehen. Selbstverständlich war nicht anders zu erwarten, als dass auch hier wie bei der analogen HCl-Bildung nur eine ganz kleine Anzahl Moleküle nach 2) reagiren würde.

Zum Nachweis kleiner Mengen freier Schwefelsäure war man hier im Vortheil durch die empfindliche Reaction auf Rohrzucker beim Abdampfen im Wasserbade.[1]

Gypswasser wurde mit einer Lösung von Na_2HPO_4 im Verhältniss von $3\,CaSO_4$ auf $2\,Na_2HPO_4$ gemischt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Filtrat reagirte

[1] Von einer verdünnten Schwefelsäure, die 2·404 Milligr. SO_3 in 1 CC. enthielt, verkohlten 0·2 CC. ein Körnchen Zucker so, dass der ganze Grund des Porzellanschälchens mit einer schwarzen Lackschichte bedeckt war. Die Säure wurde noch auf das Zehnfache verdünnt, so dass 1 CC. 0·2404 Milligr. SO_3 enthielt; davon wurden in drei Schälchen mit Wasser und einer Spur Zucker *a)* 1 CC., *b)* 0·5 CC., *c)* 0 2 CC. genommen; *a)* gab noch starke, *b)* schwächere, *c)* keine Verkohlung mehr. Man kann daher noch 1 Zehntel Milligr. SO_3 mit Zucker nachweisen, 1 Zwanzigstel nicht mehr.

kaum sauer, keinesfalls so stark wie bei Anwendung von Chlorcalcium. Ein Liter des Filtrats wurde nach dem Einengen auf $^1/_6$ im Pergamentdialysator zu Wasser diffundiren gelassen. Das Diffusat wieder engeengt, reagirte zwar schwach sauer, gab aber bei der Zuckerprobe nur Gelbfärung, keine Verkohlung.

Bei einer Reihe neuer Mischungen variirte man das Verhältniss von Gyps und Phosphat, so dass auf 5 Moleküle $CaSO_4$ kamen 2·5; 2·8; 3; 3·3; 3·8; 4·4; und 5 Moleküle Na_2HPO_4. Die Reaction der Filtrate war überall, aber nirgends nennenswerth sauer, beim Eindampfen mit Zucker wurden mitunter gelbbräunliche Ringe, aber nie auf freie Schwefelsäure deutende Verkohlung beobachtet. Das Digeriren der Gemische in der Wärme vor der Filtration des Calciumphosphats änderte nichts am Verhalten der Filtrate.

Auch der Vertausch von Gyps gegen Bittersalz änderte nichts, wenn auch gelegentlich lacmusröthende Filtrate erhalten wurden, so trat irgend eine Reaction auf freie Säuren nie ein.

Da die vermuthete Reaction 2 einen Überschuss von sec. Calciumphosphat verlangte, wurde zuerst reines krystallinisches $CaHPO_4$ dargestellt und dieses auf Lösungen von Gyps oder Bittersalz wirken gelassen. Ich kann, die vielen Details übergehend, hier nur anführen, dass auch dabei, so lange keine Kochhitze in Anwendung kam, sich stärker saure oder die Zuckerreaction gebende Flüssigkeiten nicht bilden. Wenn man aber das krystallinische $CaHPO_4$ oder auch das frisch gefällte und noch nicht nadelig gewordene Calciumphosphat mit Gypswasser einige Minuten kocht, sieht man dasselbe sich in das flockig gelatinöse Tricalciumphosphat umwandeln und eine Probe des Filtrats gibt am Wasserbade mit einem Körnchen Zucker eingeengt, stets starke Verkohlung. Erhitzen ohne Kochen oder blos längeres Digeriren an einem warmen Orte genügt zum Erhalt eines zuckerverkohlenden Filtrates nicht. Damit schien sich in der That die vorstehende Gleichung 2) realisirt zu haben, aber freilich unter Bedingungen, die zur beabsichtigten Erklärung der Vorgänge im Thiere nicht herangezogen werden durften, da die Substanzen unter der Kochhitze ihre Einwirkung versagten.

Zuletzt erwies sich aber, dass auch dabei der Process nicht in der gesuchten Art verlief, und dass das, was dabei verkohlend

wirkte, nicht Schwefelsäure, sondern freie Phosphorsäure war; denn kocht man das mittlere Calciumphosphat $CaHPO_4$ für sich mit Wasser, so erhält man wieder gelatinöses Tricalciumphosphat und ein lebhaft zuckerverkohlendes Filtrat:

$$3(CaHPO)_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4.$$ [1]

Damit ist genugsam nachgewiesen, dass die Einwirkung der Phosphate auf Gyps keine freie Schwefelsäure gibt, und dass die Quelle der Gastropodensäure in einem anderen Processe zu suchen ist, als die der Salzsäure im Magensecret höherer Thiere.

Die weiteren Möglichkeiten, die noch ins Auge gefasst wurden, mögen, da sie zum gewünschten Fund nicht führten, als Materialien zur Erledigung der, wie es scheint, nicht leicht beantwortbaren Frage gelten.

Oxalsäure sowie Kleesalz zersetzen den Gyps leicht, und das Filtrat enthält Schwefelsäure. Eine Production von Oxalsäure durch Dolium wäre also in Betracht zu ziehen, und falls sie intervenirt, müsste irgendwo im Körper Calciumoxalat zu finden sein. Im Secret selbst ist keine Spur davon. Es wurden also von einem Thiere Theile des Mantels, des fleischigen Fusses, der Leber etc. genommen und mit heisser Salzsäure ausgezogen. Der saure Auszug mit Ammoniak übersättigt, gab einen braunen flockigen Niederschlag, der an Essigsäure reichlich Erdphosphate abgab. Das was sich in Essigsäure nicht gelöst hatte, wurde neuerdings in Salzsäure aufgenommen und, mit essigsaurem Natron versetzt, stehen gelassen. Es schied sich nichts ab. Die Gewebe enthalten daher kein Calciumoxalat. Auch das schwammige Gewebe des Secretreservoirs und das Gehäuse sind frei davon.

Andere Anhaltspunkte wären das Vorkommen einer, unoxydirten Schwefel enthaltenden Verbindung, durch deren Oxydation Schwefelsäure sich bilden könnte, oder die Auffindung von Thon-

---

1 Das Verhalten einer essigsauren Calciumphosphatlösung bietet ein auffälliges Analogon; löst man frisch gefälltes Tricalciumphosphat in Essigsäure und erhitzt die klare Lösung, so beginnt sie noch unter der Kochhitze durch weisse Wolken sich zu trüben und wird später zu einer gelatinös-flockigen Masse von Tricalciumphosphat. Die äussere Erscheinung hat dabei die frappanteste Ähnlichkeit mit einer Albumingerinnung.

erde in der Asche des Thieres. Es war aber weder eine solche Schwefelverbindung noch Thonerde aufzufinden.

Es erübrigte dann noch die Annahme, dass unter gewissen günstigen Verhältnissen die Kohlensäure ein Sulfat, etwa Gyps, zu zerlegen vermöchte, und dass die gebildete Schwefelsäure, rasch abdiffundirend, sich im Diffusat bis zur gefundenen Menge anhäufen könnte. Es wurde Gypswasser mit CO_2 gesättigt in grosse Pergamentdialysatoren gebracht und in das Innere der Zelle fort CO_2 geleitet, so dass die ganze Diffusion in einer Atmosphäre dieses Gases stattfand und die Flüssigkeit stets bewegt war. Aber es ging in die Aussenflüssigkeit keine Spur freier Schwefelsäure über und ebenso wenig dann, als Gypswasser mit Na_2HPO_4 versetzt, das Ganze mit CO_2 bis zur Lösung des Niederschlages behandelt und nun dialysirt wurde.

Da in den Secretbehältern des lebenden Dolium eine so lebhafte CO_2-Entwicklung beobachtet war, wurde noch versucht, ob Schwefelsäure dann abdiffundire, wenn die Diffusion unter einem stärkeren Kohlensäuredruck stattfinde. Zu diesem Zwecke wurde folgender Apparat construirt:

In einen kleinen messingenen Kessel mit ebenem Boden und luftdicht aufschraubbarem, mit zwei Tubulaturen versehenen Deckel kam die Glasschale mit Wasser und der Pergamentring mit der CO_2hältigen Gypslösung. Als CO_2-Apparat diente die gewöhnliche Vorrichtung von zwei am Boden tubulirten und durch einen weiten Kautschukschlauch mit einander verbundenen Flaschen, von denen aber die säurehaltige mehr als zwei Meter höher stand. Aus der unteren Flasche, die noch mit einem Hg-Manometer in Verbindung war, strömte die CO_2 durch die eine Tubulatur in den Kessel und nachdem alle Luft aus demselben verdrängt war, wurde die zweite Tubulatur verschlossen, während die erste mit dem CO_2-Apparate in Verbindung blieb. Man konnte so stundenlang einen gleichförmigen Überdruck von $^1/_5$ bis $^1/_4$ Atmosphären erhalten. Aber auch bei diesen Versuchen war nie Zerlegung des Gypses eingetreten, während noch höheren Druck anzuwenden in Anbetracht der Ziele keine Veranlassung war.

Schliesslich wurde überlegt, ob die Kohlensäure nicht etwa dann Sulfate zerlege, wenn gleichzeitig Gelegenheit zur Dolomitbildung gegeben ist. Da nämlich nur Dolomit nicht aber Calcium-

carbonat für sich und auch nicht Magnesiumcarbonat für sich der Einwirkung verdünnter Säuren widerstehen, so konnte es für denkbar gehalten werden, dass die Kohlensäure, obwohl sie weder $CaSO_4$ noch $MgSO_4$ zerlegt, doch ein Gemisch beider zerlegen könnte, weil dann Gelegenheit gegeben wäre, den durch ganz verdünnter Schwefelsäure nicht angreifbaren Dolomit zu bilden:

$$MgSO_4 + CaCO_3 + CO_2 . H_2O = MgCa(CO_3)_2 + SO_3 . H_2O$$

oder:

$$MgCO_3 + CaSO_4 + CO_2 . H_2O = MgCa(CO_3)_2 + SO_3 . H_2O.$$

Obschon die Realisirung dieser Gleichungen nach den vielen vergeblichen Versuchen zur Dolomitbildung von Hoppe-Seyler[1] und Anderen wenig Aussicht hatte, so habe ich doch mancherlei darüber versucht, aber ohne jemals weder Dolomitkryställchen noch freie Säure zu erhalten, so dass ich die Einzelnheiten wieder zu geben, abstehe. Auch würde ein positives Resultat für meine Zwecke nur dann von Vortheil gewesen sein, wenn sich gleichzeitig im Thiere, zumal in dessen Gehäuse, Dolomit vorgefunden hätte. Aber das ist nicht der Fall; das Gehäuse löst sich in Essigsäure völlig auf, die letzten Antheile zwar recht langsam, aber schliesslich doch vollständig und ohne Anwendung von Wärme.

[1] Zeitschrift d. deutsch. geolog. Gesellsch. Band 27, p. 495. 1875.

Über Oxycuminsäure.

Von **E. Lippmann** und **R. Lange.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1880.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Strecker eine ausführliche Untersuchung der Oxycuminsäure [1] in Aussicht gestellt hat, wollen wir die ersten Resultate derselben hiermit mittheilen.

Cuminsäure. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde durch Oxydation von rohem Cuminol gewonnen. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade in einer Schale durch abgewogene Mengen Salpetersäure so lange oxydirt, als nitrose Dämpfe entwichen. Die beim Erkalten krystallisirende Säure wurde mittelst Wasserpumpe abgesaugt, in Ammon gelöst und, um noch unverändertes Cuminol zu entfernen, mit Äther geschüttelt. Der in wässeriger Lösung befindliche Rückstand wurde mit Salzsäure ausgefüllt. Die so gefällte Säure ist farblos, schmilzt bei 114° C. unverändert, während der ätherische Auszug von einem bei der Oxydation entstehendem Harze tief braun gefärbt erscheint.

50 Grm. rohes Cuminol mit 25 Grm. NO_3H oxydirt, gaben 30 Grm. Cuminsäure und 15 Grm. Harz.

Die Analyse des hieraus bereiteten cuminsauren Silbers gab

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} COO\,Ag \\ C_3H_7 \end{cases}$
Ag..39·9%	39·86%.

Die durch Eintragen in kalte Salpetersäure entstehende Nitrocuminsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 158° C.

Amidocuminsäure. Die Reduction der Nitrosäure erfolgte in ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasser-

[1] 78. Bd. der Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Juli-Heft. 1878.

stoff. Man leitet so lange ein, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet, filtrirt, engt am Wasserbade ein und scheidet die Aminsäure mittelst Essigsäure ab. Sie fällt anfangs in braunen Tropfen, die später krystallinisch erstarren.

Noch einfacher ist die Darstellung mittelst Salzsäure, wo dann nach längerem Kochen das salzsaure Salz in schönen Blättchen krystallisirt, während die Mutterlauge Salmiak enthält.

Bei vorsichtigem Zusatz von Natronlauge zur Lösung des Chlorhydrates scheidet sich die Säure zuerst in flüssigem, später in festem Aggregatzustande aus. Die feste Säure zeigt hellbraune, die flüssige hellgelbe Färbung. Die Krystalle der anfangs flüssig gewesenen Säure schmelzen bei 104° C., die anderen bei 129° C.

Paterno und Fileti[1] glaubten, dass wegen dieser Verschiedenheit des Schmelzpunktes ein Fall von Isomerie hier vorliege; dies ist jedoch nicht der Fall.

Wird die bei 104° C. schmelzende Säure mit viel Wasser gekocht, so geht dieselbe vollständig und leicht in jene von 129° C. über, welche letztere dann gut krystallisirt. Der Rückstand besteht aus geringen Mengen eines Öls, welche Beimengung den Schmelzpunkt sehr erniedrigte. Das salzsaure Salz der Amidosäure gibt mit Eisenchlorid eine violett bräunliche Fällung, vielleicht eine Imidverbindung.

Amidocuminsaures Silber. Weisser flockiger Niederschlag im Dunklen beständig. Seine Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_3N_7\\COO\,Ag\end{cases}$
C....41·97	41·97
H.... 4·19	4·17
O....11·22	—
N.... 4·98	—
Ag...37·76	37·86

Amidocuminsaures Zink. Erhalten durch Fällung des salzsauren Salzes mittelst Zinkvitriols, das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln.

[1] Dt. chem. Ges. 1874, S. 81.

Gefunden		Berechnet für $2\left[C_6H_4(NH_2)\begin{cases}C_3H_7\\COO\end{cases}\right]Zn+3H_2O$
I	II	
C...50·45	50·57	50·63
H... 6·18	5·72	6·32
Zn..13·68	—	13·50

Äthylamidocuminsäure. Die Säure wird durch Erhitzen von der Amidocuminsäure mit der äquivalenten Menge Jodäthyl auf 105° C. erhalten. Bisher wurde nur das Silbersalz analysirt. Die Darstellung der übrigen Salze der freien Säure und anderer analoger Säuren mit homologen Alkoholresten wird vorbehalten. Das Silbersalz ist ein weisser, sich schwach röthlich färbender Niederschlag.

Berechnet für $C_6H_3\left[N\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases}\right]\begin{cases}C_3H_7\\COOAg\end{cases}$	Gefunden
Ag...34·39	34·26

Oxycuminsäure.[1] Durch Einleiten von NO in eine salpetersaure Lösung von der Amidosäure hat Cahours ihre Darstellung bewerkstelligt. Cahours gibt ausdrücklich an, dass die Lösung verdünnte NO_3H enthalten soll. Die Salpetersäure spielt jedoch, wie unsere Versuche zeigten, hier keine Rolle. Sie wirkt hier eher schädlich wie nützlich, denn bei Anwendung von ungesäuerten salpetersauren Lösungen entsteht eine von der reinen Oxysäure vollkommen verschiedene Säure (Schmelzy 172), deren Blei- wie Silbersalz beim Erhitzen deteniren, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Vielleicht ist diese Säure mit der von Griess dargestellten Diazocumin-Amidocuminsäure identisch.

Oxycuminsäure wird leicht vollkommen rein dargestellt durch Einleiten von NO in vollkommen neutrale Lösungen des Nitrats oder Chlorhydrats. Auch aus der wässerigen Lösung der freien Amidosäure kann man ebenfalls die Oxysäure darstellen.

Die Oxycuminsäure bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 138—40° C. Ihre Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}+3NO=5N+H_2O+2C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOH.\end{cases}$$

[1] Cahours Ann. ch. (3. S., Bd. 53, 322).

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$
C....67·04	66·66
H.... 7·10	6·66

Ihr Bleisalz ist hellgelb, ihr Silbersalz vollkommen farbloser Niederschlag.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\begin{cases}C_3H_7\\COOAg\end{cases}$
Ag...37·46	37·63.

Was nun die Constitution der beschriebenen Oxycuminsäure betrifft, so musste man dieselbe mit den bisher beschriebenen isomerischen Säuren vergleichen, bevor man hierüber endgiltig eine Entscheidung treffen konnte. Schon der Schmelzpunkt der hier beschriebenen Oxysäure 140° C. weicht wesentlich von den meisten bisher bekannten Säuren ab. Die Oxycuminsäuren Jacobsen's schmelzen bei 88° C. und bei 93° C. Die Oxypropylbenzoesäure R. Meyer's schmilzt bei 155—156° C., jene von Paterno und Mazzara bei 120·5° C. Barth[1] hat jüngst eine Thymooxycuminsäure durch Oxydation des Thymols mittelst Kali erhalten. Eine sorgfältige Vergleichung dieser Säure mit der unsrigen war nur durch die Freundlichkeit des Professor v. Barth ermöglicht.

Die Thymooxycuminsäure schmilzt bei 141° C. Beide Säuren krystallisiren in kleinen Nädelchen, die concentrirte heisse Lösung beider trübt sich beim Erkalten milchig, mit Eisenchlorid versetzt zeigen beide Säuren in verdünnter Lösung ein Opalisiren in concentrirter Lösung eine Fällung. Durch Bleiacetat erfolgt in gesättigter Lösung ein Niederschlag, der im Überschuss des Füllungsmittels wie in der Wärme löslich ist.

Die Cadmiumsalze beider Säuren sind in Äther löslich. Hieraus ist man wohl berechtigt, die Identität derselben anzunehmen.

Barth hat von den zwei möglichen Formeln für seine Thymooxycuminsäure

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\OHm\\C_3H_7p\end{cases} \text{ und } C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OHm\\C_3H_5O_2p\end{cases}$$

[1] Berl. Ber. 1878. S. 1571.

der ersteren aus den in oben citirter Abhandlung angeführten Gründen den Vorzug gegeben. Die Darstellung einer identischen Säure aus Cuminsäure bestätigt diese Anschauung, denn die zweite kann einem Cumisäurederivat nicht zukommen. Umgekehrt ist diese Übereinstimmung unserer Säure mit der aus Thymol dargestellten, ein Beweis für die Parastellung der kohlenstoffhältigen Seitenketten in der Cuminsäure und für die Metastellung der Nitro- und Amidogruppe zum Propyl in der Nitro- und Amidocuminsäure.

Die Darstellung einer Dioxycuminsäure aus der Diamidocuminsäure soll den Gegenstand weiterer Mittheilung bilden.

Notiz über die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Verbindungen.

Von **E. Lippmann.**

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung hervorgeht, verläuft die Einwirkung von NO auf die Amidocuminsäure in gewisser Beziehung abweichend von jener der salpetrigen Säure. Es wäre möglich, dass andere Amidoderivate auf gleiche Weise in die entsprechenden Oxyderivate überführt werden können, z. B. Amidoresorcin in Phloroglucin oder in ein Isomeres.

$$2\,C_6H_3(NH_2)\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}+3\,NO = 5\,N+H_2O+2\,C_6H_3\begin{Bmatrix}HO\\HO\\HO\end{Bmatrix}$$

Auch die Reaction von NO auf Theerbasen, Alkaloide, Ammoniake hat bereits positive Resultate geliefert. Es entstehen so stickstoffhältige Derivate von bemerkenswerthen Eigenschaften. Auch gegenüber N freien Verbindungen verhält sich NO reactionsfähig. Indem ich diese Untersuchung in Gemeinschaft mit Herrn Lange fortsetze, behalte ich mir hierüber nähere Mittheilung vor.

Über das Idryl.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**
Privat-Docent der Chemie an der Wiener Universität.

II. Abhandlung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1880.)

In einer der k. Akademie am 19. Juli 1877 vorgelegten Abhandlung[1] beschrieb ich einen von mir im Stupp von Idria entdeckten Kohlenwasserstoff, dem ich den Namen Idryl gab. Die damals ausgeführten Analysen und Dampfdichtenbestimmungen des neuen, bei 110° schmelzenden Körpers[2] wie die Zusammensetzung seiner Pikrinsäureverbindung und des durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Chinons liessen keinen Zweifel darüber, dass dem Idryl die Molecularformel $C_{15}H_{10}$ zukomme. Die damals angekündigte, ausführlichere Untersuchung dieser interessanten Verbindung hat eine Verzögerung erlitten, die namentlich durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung bedingt war, die aber auch in längerer Krankheit und vielfacher anderweitiger Inanspruchnahme ihren Grund hat.

Inzwischen haben auch Fittig und Gebhard,[3] und Fittig und Liepmann[4] diesen Kohlenwasserstoff studirt und namentlich dessen Verhalten bei der Oxydation untersucht.[5]

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. (Juliheft) 1877 und Ber. d. d. chem. Gesellsch. X. 2022.

[2] Der Schmelzpunkt, den ich seinerzeit für das reine Idryl angab, ist hier ausdrücklich nochmals aufgeführt, nachdem im Referate über meine Arbeit im Jahresbericht von Städel irrthümlich 105° als solcher bezeichnet ist.

[3] Berichte d. d. chemischen Gesellsch. X, p. 2141 und Annal. d. Ch. u. Ph. 193, p. 142.

[4] Ber. d. d. chem. Ges. XII, 163 und Annal. d. Ch. u. Ph. 200, p. 1.

[5] Zur Note des Herrn Fittig in dieser zweiten Abhandlung „über das Fluoranthen" habe ich zu bemerken, dass dieselbe in keiner Weise

Das Material zu vorliegender Untersuchung wurde nicht aus Stupp bereitet, sondern aus Stuppfett, einem Producte, welches viel ärmer an Quecksilber ist, als ersterer und bei der Verarbeitung von Stupp in Flammöfen erhalten wird. Die Trennung des Idryls von den übrigen Kohlenwasserstoffen geschah durch fortgesetztes Umkrystallisiren der Pikrinsäureverbindungen, wie dies bei der Untersuchung des Stupp beschrieben worden ist.[1]

Chlorverbindung.

Idryl wurde in Chloroform, worin es selbst in der Kälte in grossen Quantitäten leicht löslich ist, aufgenommen und ein Chlorstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Diese bleibt anfangs ganz klar, bald aber findet plötzlich eine sehr starke Ausscheidung eines voluminösen gelblichen Niederschlages statt. Die Einwirkung des Chlors wurde etwa eine halbe Stunde fortgesetzt, wobei sehr viel Chlorwasserstoff entweicht und die Flüssigkeit sich erwärmt.

Nachdem die Masse über Nacht sich selbst überlassen war, wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit Chloroform gewaschen und

---

durch mich provocirt war, nachdem meine Prioritätsreclamation nur Atterberg galt, welcher meine Arbeit übersehen zu haben schien, und dass Herr Fittig in der Nachschrift zu seiner ersten Abhandlung nicht, wie es in der Note heisst, „auf die wahrscheinliche Identität“ des von ihm aufgefundenen Fluoranthens mit dem Idryl hinwies, sondern sagt, es sei „unzweifelhaft identisch“ mit demselben, wie es ja auch nicht anders möglich war, nachdem unsere Beobachtungen in allen Punkten beinahe vollkommen übereinstimmten. Auf die übrigen Erörterungen Fittig's einzugehen, scheint mir überflüssig, nachdem jedem Leser der beiden Abhandlungen der Sachverhalt ohnedies klar sein muss.

[1] In der Absicht, grössere Quantitäten des Idryl darzustellen, erbat ich mir von der k. k. Bergdirection in Idria eine entsprechende Menge Stuppfett, von dessen Existenz ich erst durch einen Vortrag des k. k. Ministerialrathes v. Friese in der Fachgruppe der Berg- und Hüttenmänner des österreichischen Ingenieur- und Architectenvereines Kenntniss erhielt. Ich musste hienach annehmen, dass dieses ein vortheilhafteres Rohmaterial sein werde, als der Stupp. Im Verlaufe der Arbeit stellte sich heraus, dass das Stuppfett Kohlenwasserstoffe enthalte, welche ich im Stupp nicht auffinden konnte, und ich habe daher in Gemeinschaft mit Herrn M. v. Schmidt die systematische Untersuchung des Stuppfettes in Angriff genommen, die dem Abschlusse bereits sehr nahe ist.

schliesslich mit viel Alkohol gekocht, in dem er sehr schwer löslich ist.

Aus dem Chloroform waren beim Abdestilliren nur harzige Massen zu erhalten, die mit wenig Krystallen durchsetzt waren; dasselbe gilt von den alkoholischen Mutterlaugen.

Der Niederschlag besteht aus beinahe weissen Nädelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen und welchen nach der Analyse die Formel eines Trichloridryls zukommt.

I. 0·3208 Gr. Substanz gaben 0·7163 Gr. Kohlensäure und 0·0622 Gr. Wasser.

II. 0·3826 Gr. Substanz gaben 0·5674 Gr. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7Cl_3$
	I.	II.	
C	60·89	—	61·33
H	2·16	—	2·38
Cl	—	36·68	36·29
			100·00

Das Trichloridryl ist beinahe unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, während siedender Schwefelkohlenstoff und kochendes Xylol verhältnissmässig viel davon aufnehmen.

Bromverbindungen.

Eine kalt gesättigte Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig wurde mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt, bis die Farbe des Broms selbst bei längerem Stehen und beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwand. Es entsteht sofort nach Zusatz von Brom ein reichlicher gelber Niederschlag, Bromwasserstoffsäure entweicht massenhaft. Die krystallinische Ausscheidung wird abfiltrirt, mit frischem Eisessig und Alkohol wiederholt gewaschen.

Aus diesem schwerstlöslichen Antheile der gebildeten Bromverbindungen wurde durch abwechselnd vorgenommenes Umkrystallisiren aus kochendem Xylol und Extrahiren mit grossen Mengen siedenden Alkohols, eine gelbe, in weichen Nadeln, unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheinende Substanz erhalten, welche bei 345° noch nicht schmilzt, und bei dieser

Temperatur nicht die geringste Spur von Zersetzung zeigt. Ihre Zusammensetzung entspricht der eines Tribromidryls.

I. 0·2335 Gr. Substanz gaben 0·3570 Gr. Kohlensäure und 0·0323 Gr. Wasser.

II. 0·4293 Gr. Substanz gaben 0·5725 Gr. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7Br_3$
	I.	II.	
C	41·69	—	42·15
H	1·54	—	1·64
Br	—	56·64	56·21
			100·00

Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als die oben beschriebene Chlorverbindung.

Aus der essigsauren Mutterlauge schied sich erst, nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels abdestillirt wurde, in der Kälte eine gelbe Substanz in aus lauter kleinen Kügelchen bestehenden Krusten aus, welche bei 112—114° schmilzt, aber selbst unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur zeigt. Dieser Körper ist selbst in verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich, da aber für dessen Reinheit keine Sicherheit geboten war, wurde von dessen Analyse abgestanden. Aus den Mutterlaugen hievon schied sich wenig Harziges ab.

Aus dem Xylol und Alkohol, welche zur Reinigung des Tribromidryls verwendet worden waren, krystallisirten, nachdem ein Theil der Lösungsmittel abdestillirt war, Fractionen aus, deren Schmelzpunkt zwischen 180—190° lag.

Diese bestanden aus ziemlich grossen kugeligen Aggregaten von deutlich krystallinischem Gefüge. Durch Umkrystallisiren aus grossen Quantitäten Alkohol wird der Schmelzpunkt kaum merklich verändert, aus Eisessig erhält man Substanzen, die bei 202° schmelzen, welche bei weiterem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff sich bei 205° verflüssigen.

Diese Bromverbindung ist bereits von Fittig und Gebhard beschrieben worden und hat die Formel: $C_{15}H_8Br_2$. Die von diesen Forschern beobachteten Eigenschaften derselben fand ich vollkommen übereinstimmend mit denen meines Productes.

0·3653 Gr. Substanz gaben 0·3930 Gr. Bromsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8Br_2$
Br=45·79	45·98

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Jodwasserstoff wirkt auf Idryl bei Gegenwart von amorphem Phosphor schon bei einer Temperatur von 180° ein. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten eine auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende Ölschichte. Diese wird abgenommen und mit Wasser gewaschen.

Nach einiger Zeit fängt das Öl an zu krystallisiren und ist namentlich, wenn es an einen kühlen Ort gebracht wird, bald fast vollständig erstarrt. Die geringe Menge flüssigen Productes wurde abgepresst und das Feste wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, woraus es in schönen Nadeln anschiesst. Der Schmelzpunkt dieses Hydroproductes liegt bei 76°. Die Analyse beweist, dass es zwei Wasserstoffatome mehr enthält als das Idryl.

I. 0·1777 Gr. Substanz gaben 0·6125 Gr. Kohlensäure und 0·1090 Gr. Wasser.

II. 0·2038 Gr. Substanz gaben 0·7006 Gr. Kohlensäure und 0·1180 Gr. Wasser

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{12}$
I.	II.	
C=94·00	93·75	93·75
H= 6·82	6·43	6·25

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher auch durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Idryl, neben etwas flüssigem Öle erhalten werden kann, verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure zu einer in gelben bis rothen Nadeln krystallisirenden, ziemlich schwer löslichen Verbindung, deren Schmelzpunkt jenem der Idrylpikrinsäure sehr nahe liegt. Sie schmilzt bei 186°.

Erhitzt man Röhren, welche mit Idryl, amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure beschickt sind, auf 240—250°, so scheidet sich aus dem gebildeten Öle auch bei Winterkälte und längerem Stehen nichts Festes aus.

Nachdem das Öl etwas freies Jod enthielt, wurde es mit schwefliger Säure behandelt und dann mit gespannten Wasserdämpfen destillirt. Die Hauptmenge ging als schwach gelb gefärbtes Öl über, während eine geringe Menge schwarzer Schmiere in der Retorte zurückblieb. Es wurde mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und aus einem kleinen Retörtchen destillirt.

Bei der Destillation, welche zufällig in der Dämmerung ausgeführt wurde, zeigte es sich, dass das Öl Phosphor gelöst enthielt, indem die Dämpfe im Retortenhalse intensiv leuchtend waren. Um den Phosphor zu entfernen, wurde das Öl in ätherischer Lösung mit einer ammoniakalischen Silberlösung geschüttelt, diese von dem Silberniederschlag abfiltrirt, der Äther abgedunstet, und das rückständige Öl nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abermals destillirt. Der Siedepunkt liess sich wegen der geringen Menge Substanz nicht genau bestimmen; bei Condensation der Dämpfe im aufsteigenden Röhrchen wurde er bei 309—311° beobachtet.

Es wurde das Destillat in zwei Partien aufgefangen und von jeder eine Analyse gemacht, welche zu dem übereinstimmenden Resultate führten, dass das flüssige Additionsproduct ein Octohydroidryl sei.

I. 0·1563 Gr. Substanz gaben 0·5156 Gr. Kohlensäure und 0·1387 Gr. Wasser.

II. 0·1773 Gr. Substanz gaben 0·5890 Gr. Kohlensäure und 0·1566 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{18}$
	I.	II.	
C =	90·79	90·60	90·90
H =	9·86	9·81	9·09

Vermischt man einige Tropfen dieses Kohlenwasserstoffes mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung und kocht, so färbt sich die Lösung rothgelb; bei genügender Concentration fällt beim Erkalten ein rothes Öl aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig und scheint in verdünnteren Lösungen sich nicht zu bilden,

beziehungsweise beim Verdünnen der concentrirten zu zerfallen, denn hiebei geht die rothe Färbung der Lösung in eine gelbe über. Oxydationsversuche sollen mit diesen Hydroproducten noch ausgeführt werden, da es interessant wäre, zu ermitteln, ob hiebei dieselben Oxydationsproducte erhalten werden, wie sie Fittig und Gebhard beim Idryl selbst beobachteten.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Der fein zerriebene Kohlenwasserstoff wird mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung stattfindet. Obwohl hiezu auch weniger Schwefelsäure ausreichen würde, so hat sich das angeführte Verhältniss doch als zweckmässig erwiesen, da bei Anwendung einer geringeren Quantität es viel Zeit erfordert, bis Alles gelöst ist und ein nicht geringer Theil des Kohlenwasserstoffes absublimirt. Die Masse färbt sich zuerst rothbraun, dann dunkelgrün; man giesst sie in Wasser und erhält so eine bräunlich gelbe, grün fluorescirende Lösung, die kochend mit kohlensaurem Blei gesättigt wird. Man filtrirt vom schwefelsauren Blei, wäscht mit heissem Wasser nach. Die Lösung des Bleisalzes ist jetzt hell-bernsteingelb. Sie wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch Filtration entfernt und die Lösung der freien Sulfosäure auf dem Wasserbade zu Trockene verdampft. Es bleibt ein syrupöser, mit Krystallen durchsetzter Rückstand zurück, der sehr stark sauer reagirt und im Exsiccator zu einer sehr harten spröden Masse eintrocknet, die aber noch ziemlich viel Asche bei der Verbrennung hinterlässt. Sie wird mit absolutem Alkohol extrahirt, das Unlösliche abfiltrirt und vom Filtrate der Alkohol abdestillirt. Diese Behandlung wird nochmals mit Alkohol und dann mit einem Gemische von Alkohol und Äther wiederholt, wodurch schliesslich eine aschenfreie Sulfosäure erzielt wird.

Diese stellt einen braungelben Syrup dar, der selbst nach einigen Monaten unter dem Exsiccator nicht fest wird und der sich selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen, bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur zersetzt. Hiebei sind aromatisch riechende Dämpfe zu bemerken, und der Rückstand löst sich nicht mehr vollständig in Wasser. Es musste daher von der Analyse der freien Säure abgesehen werden, hingegen wurde eine Reihe

von Salzen derselben dargestellt und analysirt, woraus hervorgeht, dass die Säure eine Idryldisulfosäure ist.

Das Barytsalz wird durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Barium erhalten; beim Eindampfen scheidet es sich in gelblichen Flocken ab, die, wenn bis zur Trockene verdampft wird, in zusammenhängenden Krusten an den Gefässwänden haften. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz krystallinisch. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt, in dem es etwas schwer löslich ist, und zwar wurden zu den einzelnen Bestimmungen Fractionen verwendet, die nacheinander zur Abscheidung gekommen waren. Dass hiebei nahezu dieselben Zahlen gefunden wurden, beweist, dass ein einheitliches Product vorlag.

I. 0·3393 Gr. des bei 280° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Bajonettrohr 0·4566 Gr. Kohlensäure und 0·0567 Gr. Wasser.

II. 0·4073 Gr. Substanz gaben 0·3924 Gr. schwefelsaures Barium (Schwefelbestimmung).

III. 0·4160 Gr. Substanz gaben 0·1972 Gr. schwefelsaures Barium.

IV. 0·3316 Gr. Substanz gaben 0·1596 Gr. schwefelsaures Barium.

V. 0·3548 Gr. Substanz gaben 0·1702 Gr. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ba$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	=36·70	—	—	—	—	37·11
H	= 1·85	—	—	—	—	1·65
S	= —	13·23	—	—	—	13·19
Ba	= —	—	27·87	28·29	28·20	28·24

Das Salz verliert bei 250° sein Krystallwasser.

I. 0·4527 Gr. lufttrockener Substanz gaben ab 0·0367 Gr. Wasser.

II. 0·3851 Gr. lufttrockener Substanz gaben ab 0·0303 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{15}H_8(SO_3)_2Ba+2^1/_2H_2O$
$H_2O=8\cdot11$	$7\cdot87$	$8\cdot49$

Auf gleiche Weise, durch Sättigen der freien Sulfosäure mit kohlensaurem Kalk, wurde deren Kalksalz erhalten, welches dem Bariumsalz durchaus ähnlich ist.

0·3917 Gr. getrockneter Substanz gaben 0·1377 Gr. schwefelsaures Calcium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ca$
$Ca=10\cdot34$	$10\cdot20$

0·4661 Gr. lufttrockener Substanz verloren bei 230° 0·0744 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Ca+4H_2O$
$H_2O=15\cdot95$	$15\cdot65$

Das Cadmiumsalz wurde auf dieselbe Weise erhalten; es ist ein gelbes, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver.

0·8284 Gr. Substanz gaben 0·2258 Gr. Cadmiumoxyd.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3)_2Cd$
$Cd=23\cdot85$	$24\cdot35$

Das Salz wurde bei 180° getrocknet.

I. 1·0224 Gr. Substanz gaben ab 0·0910 Gr. Wasser.
II. 0·9082 „ „ „ „ 0·0798 „ „

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{15}H_8(SO_3)_2Cd+2^1/_2H_2O$
$H_2O=8\cdot90$	$8\cdot78$	$8\cdot22$

Das Kaliumsalz erhält man durch genaues Neutralisiren einer Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kalium; es ist

ebenfalls unter dem Mikroskope als krystallisirt erkennbar, löslich in Alkohol.

0·4630 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1907 Gr. schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3K)_2$
K=18·46	18·31

Das Krystallwasser kann schon bei 100° vertrieben werden.

0·4826 Gr. lufttrockener Substanz verloren 0·0196 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8(SO_3K)_2+H_2O$
H_2O=4·06	4·05

Einwirkung von Kaliumhydrat auf das Kaliumsalz der Idryldisulfosäure.

Beim Verschmelzen des idryldisulfosauren Kaliums mit Kaliumhydrat färbt sich die Schmelze zuerst gelb, dann orange, schliesslich blutroth. Die alkalische Lösung zeigt eine sehr starke, der des Fluoresceïns sehr ähnliche Fluorescenz. Beim Ansäuern entwickelt sich sehr viel schweflige Säure.

Die saure Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher beim Abdestilliren desselben hinterbleibt, ist eine schwarze, spröde, nicht krystallinische Substanz, die durchaus keinen Erfolg bei der Untersuchung erwarten liess. Es wurde daher nur mit Zinkstaub destillirt, aber auch hiebei ist die Ausbeute an etwas gelbroth gefürbtem Anflug so gering, dass nicht einmal eine Schmelzpunktbestimmung des Körpers gemacht werden konnte.

Schmilzt man weniger lang, so erhält man beim Ansäuern einen schwarzen Niederschlag, der aber auch so unerquickliche Eigenschaften hatte, dass eine grössere Menge nicht dargestellt wurde, um das kostbare Material nicht auf so wenig Erfolg versprechende Reactionen zu opfern.

Einwirkung von Cyankalium auf idryldisulfosaures Kalium.

Das Salz wurde mit seinem gleichen Gewichte Cyankalium in Portionen von 7—10 Gr. in kleinen, schwer schmelzbaren Retorten erhitzt. Die Mischung wird braun; es geht zunächst Wasser über, und erst bei ziemlich hoher Temperatur destillirt ein röthlich gefärbtes, zähes Öl über, welches bald dickflüssiger und schliesslich zu einer undurchsichtigen Masse von teigiger Consistenz wird. Da auch etwas Ammoniaksalz übergeht, wurde das Cyanür, um es hievon zu befreien, wiederholt mit Wasser gewaschen und dann sich selbst überlassen.

Auch nach tagelangem Stehen wurde es nicht fest. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol konnte eine ganz geringe Menge einer in schönen, bernsteingelben, gut ausgebildeten Nadeln krystallisirenden Substanz isolirt werden, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 220° beobachtet wurde, der aber bei der vollständig reinen Verbindung noch höher liegen dürfte. Eine Untersuchung derselben war nicht möglich, da sie nur nebenbei in sehr untergeordnetem Masse bei der ohnehin keine besonders guten Ausbeuten liefernden Reaction auftritt. Ausserdem findet sich ebenfalls in sehr geringen Mengen eine schwach gelblich gefärbte, nicht krystallinische Substanz als schwerstlösliche, die wie die krystallisirte stickstoffhältig ist. Als Hauptmasse wird aber aus den alkoholischen Flüssigkeiten ein zähes, dunkles Öl erhalten, welches nicht in zur Analyse brauchbarer Form zu erhalten war, was um so bedauerlicher war als die Reaction, wie aus Folgendem hervorgeht, möglicherweise nicht den normalen Verlauf genommen hat, nach welchem ein Dicyanür entstehen sollte.

In der Erwartung, es werde eine Idryldicarbonsäure entstehen, wurde das Cyanür mit wässeriger Kalilauge gekocht, wobei aber keine Ammoniakentwicklung stattfand, alkoholisches Kali führt dagegen bei lange fortgesetztem Kochen und grosser Concentration zu vollständiger Zersetzung des Cyanürs. Erhitzt man mit Ätzkali im Silbertiegel, so fängt ein lebhaftes Entweichen von Ammoniakdämpfen an, sobald die Schmelze kein oder nur wenig Wasser mehr enthält; gleichzeitig entweichen auch aromatische Dämpfe. Wird das Erhitzen zur rechten Zeit unterbrochen,

so ist die wässerige alkalische Lösung der Schmelze nur schwach braungelb gefärbt. Sie wird, da sie dann eine geringe Menge in Kalilauge Unlösliches enthält, filtrirt und mit Salzsäure angesäuert.

Es fällt ein voluminöser, graulich weisser Niederschlag heraus, der mit kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird er in einer Lösung von kohlensaurem Natrium aufgenommen, worin er sich fast vollständig unter Aufbrausen löst, filtrirt und wieder mit Salzsäure gefällt. Der jetzt beinahe weisse Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser in sehr verdünntem Alkohol kochend gelöst, aus welchem Lösungsmittel er beim Erkalten in Gestalt gelblich weisser Flocken herausfällt, die getrocknet ein krümmliches Pulver darstellen. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther und schmilzt bei 165°.

Bei der Analyse liefert es Zahlen, welche der Zusammensetzung einer Idrylmonocarbonsäure entsprechen.

I. 0·1259 Gr. Substanz gaben 0·3878 Gr. Kohlensäure und 0·0558 Gr. Wasser.

II. 0·1740 Gr. Substanz gaben 0·5210 Gr. Kohlensäure und 0·0727 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2$
I.	II.	
C=81·54	81·66	82·05
H= 4·09	4·64	4·27

Für die Richtigkeit der Formel $C_{16}H_{10}O_2$ spricht vor Allem der Umstand, dass die Säure, wenn man sie mit Ätzkalk gemischt in einer Röhre erhitzt, ein Destillat liefert, welches alle Eigenschaften des Idryls zeigt. Hiebei ist die Ausbeute an Kohlenwasserstoff eine der theoretischen sehr nahe kommende, die Reaction verläuft so glatt, dass der Ätzkalk ganz weiss bleibt.

0·489 Gr. Säure lieferten 0·340 Gr. Kohlenwasserstoff, während nach der Gleichung

$$C_{16}H_{10}O_2 + CaO = C_{15}H_{10} + CaCO_3$$

0·397 Gr. zu erwarten waren.

Auch das Silbersalz entspricht derselben Formel.

Es wurde durch Fällung des idrylmonocarbonsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silber dargestellt. Der Niederschlag ist beinahe weiss, gegen das Licht ziemlich beständig, er wurde mit kaltem Wasser gewaschen, worin er nicht ganz unlöslich ist, und bei 100° getrocknet.

I. 0·2800 Gr. Substanz gaben 0·5851 Gr. Kohlensäure, 0·0671 Gr. Wasser und 0·0862 Gr. Silber.

II. 0·2806 Gr. Substanz gaben 0·0842 Gr. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_9O_2Ag$
	I.	II.	
C	=56·98	—	57·63
H	= 2·66	—	2·82
Ag	=30·78	30·01	30·51

Es entstehen also aus der Disulfosäure eine Monocarbonsäure, und wenn oben gesagt wurde, es sei möglicherweise die Umwandlung des idrylsulfosauren Kaliums in Cyanür keine normale gewesen, so ist dies dadurch gerechtfertigt, dass bei letzterem nicht entschieden werden konnte, ob es ein Di- oder Monocyanür ist.

Es muss daher die Frage offen bleiben, ob aus der Disulfosäure schon vorwiegend ein Monoderivat entsteht, oder ob dies erst bei der Behandlung des eventuell sich bildenden Dicyanürs mit Ätzkali geschieht, wobei ja die entstehende Dicarbonsäure Kohlensäure abspalten könnte. Diese letztere Anschauung würde dem Vorgang entsprechend sein, welchen Barth und Senhofer[1] beim Schmelzen von disulfobenzoesaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium beobachteten, wobei bekanntlich nicht die zu erwartende Tricarbonsäure, sondern Isophtalsäure sich bildet.

Möglicherweise ist das flüssige Product das Monocyanür, während eine der beiden erwähnten festen Substanzen das Diderivat sein könnte; nicht unwahrscheinlich ist aber, dass auch eine sehr geringe Menge Pyren, welche dem Kohlenwasserstoff noch

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 217.

beigemengt war, da nicht das reinste Präparat speciell zu diesem Versuche verwendet worden ist, zur Bildung dieser, ihrer Menge nach unwesentlichen Nebenproducte Veranlassung gab.

Der bereits erwähnte, in Kalilauge unlösliche Körper, welcher vor dem Ausfällen der Säure mit Salzsäure abfiltrirt wurde, entsteht nur in ganz geringen Mengen und konnte daher nicht näher untersucht werden. Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen und schmilzt bei 246°.

Die Analyse, welche ausgeführt werden konnte, lieferte Zahlen, welche für die Formel $C_{30}H_{20}O_3$ recht gut stimmen.

0·1259 Gr. Substanz gaben 0·3878 Gr. Kohlensäure und 0·0558 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{20}O_3$ (?)
C = 84·24	84·11
H = 4·92	4·67

Aus den alkoholischen Mutterlaugen dieser Substanz krystallisirte, nachdem sie eingedampft waren, etwas Idryl aus, erkennbar an Krystallform, Schmelzpunkt und Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung.

Wie ich mich durch den Versuch überzeugte, entsteht der Kohlenwasserstoff durch Erhitzen des idryldisulfosauren Kaliums für sich ebenfalls und ist daher dessen Auftreten leicht durch die Annahme zu erklären, dass ein kleiner Theil dieses Salzes der Umsetzung mit Cyankalium entgeht.

Wird das Schmelzen des Cyanürs mit Kalihydrat länger fortgesetzt, so färbt sich die Masse intensiv roth; auch die wässerige Lösung der Schmelze hat eine intensive, einer Cochenillelösung ähnliche Farbe, und enthält etwas von dem beschriebenen indifferenten Körper suspendirt, der abfiltrirt wurde. Beim Ansäuern erhält man einen roth-violetten voluminösen Niederschlag, während die Lösung nur mehr schwach gefärbt ist; lässt man sie längere Zeit stehen, so wird sie farblos und es setzen sich noch mehr violette Flocken ab. Diese sind ein Gemenge der Monocarbonsäure mit dem Farbstoff. Durch Auflösen in kohlensaurem Natrium, worin der Farbstoff schwer löslich ist, gelingt eine

Trennung der beiden Substanzen nicht gut, da auch immer ein kleiner Theil des Farbstoffes in Lösung geht. Besser ist es, das Gemenge mit sehr verdünntem Alkohol zu kochen, wodurch im Wesentlichen nur Säure gelöst wird, während der Farbstoff als violett-rothes Pulver zurückbleibt. Die sehr geringen Spuren, welche bei richtiger Verdünnung des Alkohols davon aufgelöst werden, werden beim Aufkochen mit Blutkohle von dieser vollständig zurückgehalten, so dass die Reindarstellung der Säure auch in diesem Falle keine Schwierigkeiten macht. Der Farbstoff selbst konnte nicht untersucht werden, da ich nur etwa 0·2 Gr. davon besass.

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

Von C. Senhofer und C. Brunner.

Zweite Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1880.)

Verhalten von Orcin gegen kohlensaures Ammon.

Wir haben in diesen Berichten, Band LXXX, II. Abtheilung, pag. 504, nachgewiesen, dass durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin sowie auf Dioxybenzoesäure, letztere Substanzen in der Weise umgeändert werden, dass entweder ein oder zwei Wasserstoffe durch die Carboxylgruppe ersetzt werden. Im Nachfolgenden wollen wir darthun, dass auch Orcin ein gleiches Verhalten gegen kohlensaures Ammon zeigt.

Die Versuchsbedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgte, waren im Wesentlichen dieselben, wie sie in der oben citirten Abhandlung angegeben sind, nur wurde das Gewichtsverhältniss, der auf einander einwirkenden Substanzen von 1 : 4 : 5 in 1 : 4 : 4 umgeändert. Der Digestor wurde jedesmal zu $^3/_4$ Theilen gefüllt und zu etwa $^5/_6$ Theilen durch 12 — 15 Stunden den Dämpfen von kochendem Amylalkohol ausgesetzt.

Nach dem vollständigen Erkalten zeigt sich beim Öffnen kein bedeutender Druck aber ein höchst unangenehmer Geruch. Der Inhalt des Digestors ist dunkelroth gefärbt, die Flüssigkeit von einem Krystallbrei durchsetzt. Ohne zu trennen wurde die ganze Masse nach dem Lösen in Wasser in verdünnte Schwefelsäure gegossen und die stark saure Flüssigkeit durch wiederholte Behandlung mit Äther vollständig erschöpft. Bei den ersten Versuchen wurden die vereinigten Äthermengen zur Trennung der gebildeten Säure von dem noch vorhandenen Orcin mit Lösungen von kohlensaurem Natron durchschüttelt. Im Laufe der Untersuchung hatte

sich aber ergeben, dass es zur Erlangung eines farblosen Präparates viel vortheilhafter ist, anstatt mit kohlensaurem Natron durch einen Überschuss von frisch gefälltem kohlensauren Baryt, der in viel Wasser suspendirt ist, die gebildete Säure dem Äther zu entziehen. Freilich bietet dieses Verfahren auch den Nachtheil, dass der Äther oft erst nach langem Stehen von der wässerigen Flüssigkeit sich abscheidet und getrennt werden kann. Beim Abdestilliren hinterlässt der Äther eine dunkle Krystallmasse, welche für sich destillirt bei 288—293° viel Orcin liefert, während der höher siedende Theil, der bei dieser Temperatur noch in der Retorte zurückbleibt, nach dem Erkalten ein harzartiges Aussehen zeigt und beim Lösen in Ammon und Kalilauge dichroistische Flüssigkeiten liefert.

Die vom Äther getrennte wässerige Flüssigkeit wurde durch das Filter vom ungelösten kohlensauren Baryt befreit, mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Destilliren des Äthers bleiben starke Krusten einer gefärbten, krystallinischen Substanz zurück, welche sauer reagirt, sich auch in heissem Wasser sehr schwer, leicht aber in Alkohol löst. Die Ausbeute an dieser Säure betrug im Durchschnitt 55 Procente von dem zur Reaction verwendeten Orcin. Die Verbindung kann dadurch fast farblos erhalten werden, dass man sie unter Zusatz von Thierkohle in warmen sehr verdünnten Alkohol löst, durch Erkalten zum Krystallisiren bringt und diese Operation öfters wiederholt. Vollkommen farblos erhält man sie nur sicher, wenn man ihre Barytverbindung durch öfteres Umkrystallisiren reinigt, selbe hierauf mit Salzsäure zersetzt und die krystallinische Ausscheidung aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Säure scheidet sich in feinen harten Nadeln aus, die meist gekrümmt erscheinen. Sie ist nicht sehr beständig, schon beim längeren Kochen mit Wasser spaltet sich daraus Kohlensäure ab.

Der höchste Schmelzpunkt, welcher an ihr beobachtet wurde, lag bei 151°, jedoch lässt sich schon bei 140—142° die Abspaltung von Kohlensäure nachweisen und bei längerem Einhalten dieser Temperatur tritt gleichfalls Schmelzen ein.

Die wässerige Lösung der Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaction, mit essigsaurem Blei keine Fällung.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	I.	II.
C	57·43	57·12
H	5·09	5·05

Die lufttrockene Substanz verlor im Wasserbade 9·68 und 9·75 Procente Krystallwasser. Daraus berechnet sich für die bei 100° getrocknete Substanz die Formel $C_8H_8O_4$, für die lufttrockene die Formel $C_8H_8O_4 + H_2O$, erstere verlangt 57·14 Procent C und 4·76 Procent H, letzterer entspricht 9·68 Procent Krystallwasser. Obige Formel ist die der Orsellinsäure. Der niedere Schmelzpunkt, die Krystallform, die blaue Eisenreaction und die geringe Löslichkeit in Wasser sprechen aber entschieden dafür, dass die analysirte Verbindung nicht identisch, sondern isomer mit der Orsellinsäure ist; wir bezeichnen sie als Paraorsellinsäure.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sind circa 660 Theile Wasser nöthig um die Säure zu lösen. Die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich in Ammon farblos, in Salpetersäure mit gelber Farbe löst. Durch basisch essigsaures Blei entsteht eine weisse nicht krystallinische Fällung. Weder ammoniakalische Silberoxydlösung, noch eine Lösung von alkalischem Kupferoxyd wird durch die Säure gefällt.

Zur Controle obiger Formel haben wir mehrere Salze dargestellt und analysirt: Neutrales Barytsalz: Man neutralisirt die freie Säure mit kohlensaurem Baryt in der Wärme, filtrirt von dem Überschusse des Bariumcarbonates und engt das Filtrat ein. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in vierseitigen Tafeln aus. Es ist in Wasser leicht löslich und entspricht der Formel

$$C_{16}H_{14}O_8Ba + 6H_2O.$$

Das bei 110° getrocknete Salz gab:

	$C_{16}H_{14}O_8Ba$	Gefunden
C	40·76	40·47
H	2·97	3·12
Ba	29·09	29·24

Das lufttrockene Salz verlor bei 110°:

	Berechnet	Gefunden
$6H_2O$	13·26	13·47

Basisches Barytsalz. Vereiniget man in der Kälte concentrirte Lösungen von Ätzbaryt und neutralem paraorsellinsauren Baryt in solchen Mengenverhältnissen, dass auf je 2 Moleküle der Base 1 Molekül des Salzes vorhanden ist, so fällt ein weisses aus feinen Nadeln bestehendes Pulver nieder, das in der Fällungsflüssigkeit grau und bei Abfiltriren und Waschen röthlich wird. Es wurde, um es vor dem Einflusse der Atmosphäre zu schützen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse des so getrockneten Salzes gab:

$C_{16}H_{10}O_8Ba_3 + 8H_2O$	Gefunden
C .....21·69	21·29
H ..... 2·94	2·79
Ba .....46·44	46·63

Bei 100° getrocknet verlor die Verbindung 9·19 Procent Wasser, in obiger Formel entsprechen $2H_2O$ 8·13 Procent. Doch hatte sich hiebei die Substanz schon stark gebräunt.

Kupfersalz. Erhalten durch Fällen des neutralen Ammonsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es wird am besten gereinigt, indem man nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Übergiessen mit heissem Wasser wieder löst und durch Erkalten zum Krystallisiren bringt. Die Verbindung scheidet sich in feinen, wohlausgebildeten, concentrisch gruppirten Nadeln aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel $C_{16}H_{14}O_8Cu + 4H_2O$ Es verliert sein Krystallwasser bei 130°.

Berechnet	Gefunden
$4H_2O$....15·34	15·31

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_{16}H_{14}O_8Cu$	Gefunden
C .....48·31	48·39
H ..... 3·52	3·67
Cu .....15·95	15·48

Die wässerige Lösung dieser Verbindung wird durch Zusatz von Ätzammoniak intensiv grün und bei längerem Stehen roth.

Kalisalz. Nach genauer Absättigung der freien Säure mit Ätzkali krystallisirt dieses besonders in heissem Wasser sehr leicht lösliche Salz in langen flachen Nadeln, welche in Alkohol unlöslich sind. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Die lufttrockene Substanz gab analysirt:

	$C_8H_7O_4K$	Gefunden
C	46·60	46·27
H	3·40	3·61
K	18·93	18·91

Silbersalz. Versetzt man das neutrale Ammonsalz mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich ein fast unlöslicher weisser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope kaum krystallinisch erscheint und am Lichte langsam nachdunkelt. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser, lufttrocken gab es bei der Analyse:

	$C_8H_7O_4Ag$	Gefunden
Ag	39·27	39·31

Ammonsalz. Neutralisirt man die in Wasser suspendirte freie Säure mit Ätzammoniak, so erfolgt rasch die Lösung und nach starkem Einengen scheidet sich beim Erkalten das Salz in starken, wohlausgebildeten Prismen aus.

Erhitzt man die Paraorsellinsäure in einer Retorte, so schmilzt sie unter heftigem Schäumen und Kohlensäureentwicklung, hierauf wird die Masse ruhig und bei circa 290° gehen über 70 Procent der verwendeten Säure als fast farblose, ölige Flüssigkeit über, welche bald erstarrt und vollkommen das Aussehen von Orcin hat. Ihr Siedepunkt liegt bei 289°. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr reducirt, mit Eisenchlorid gibt sie eine violette Farbenreaction.

Lässt man die gepulverte Substanz längere Zeit in feuchter ammoniakalischer Luft stehen, löst die roth gewordene Masse in Wasser und säuert mit Essigsäure an, so scheiden sich rothe Flocken ab.

Trägt man nach de Luynes die Verbindung in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich und Wasser scheidet aus der Flüssigkeit eine rothe, in Alkalien lösliche Sub-

stanz aus. Auch das von de Luynes angegebene Verhalten des Orcins gegen schwefelsaures Chinin trifft zu.

Die Elementaranalyse ergab:

	$C_7H_8O_2$	Gefunden
C	67·74	67·16, 67·23
H	6·45	6·60, 6·63

Trotz der verschiedenartigsten Reinigungsversuche, wie fractionirte Destillation, Krystallisiren aus Wasser, Chloroform und Benzol, Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig kohlensaurem Natron etc. konnte für den Kohlenstoff keine höhere Zahl gefunden werden, desgleichen war der Schmelzpunkt der Substanz sowohl mit als ohne Krystallwassergehalt höher als er unter gleichen Verhältnissen für Orcin angegeben wird und nicht scharf bestimmbar.

Nichtsdestoweniger scheint die Annahme gerechtfertigt, dass das Hauptproduct der Destillation der Paraorsellinsäure Orcin ist, dass aber von einer geringen Menge einer Verunreinigung, die gleichzeitig sich bildet, kaum zu befreien ist.

Im Anschluss theilen wir noch mit, dass wir vorläufig damit beschäftigt sind das Verhalten der Pyrogallussäure zu kohlensaurem Ammon zu studiren. Der Process verläuft hier weniger glatt, als beim Orcin. Die entstehenden Producte sind zumal schwer zu trennen. Als sicher kann jedoch jetzt schon hiebei die Bildung einer Säure von der Formel $C_8H_6O_7$ also einer Trioxyphtalsäure verzeichnet werden. Wir hoffen nächstens näher darüber berichten zu können.

Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Chroms.

Von **Max Gröger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1880.)

Die längst bekannte Thatsache, dass das Chromoxyd sich mit den Oxyden des Zinks,[1] Bleis,[2] Calciums,[3] Bariums,[4] Magnesiums,[5] Cobalts[7] und Nickels[8] zu wohl charakterisirten Verbindungen vereinigt, in welchen dasselbe die Rolle eines Säure-Anhydrides spielt, veranlasste mich, die Frage aufzuwerfen, ob nicht das Chromsulfid in analoger Weise den Sulfiden dieser Metalle gegenüber sich als ein Sulf-Anhydrid verhält.

Um diese Frage zu beantworten, schien es mir am einfachsten aus den besprochenen Doppelverbindungen des Chromoxyds, den sogenannten Chromiten, durch directe Einwirkung von Schwefel den Sauerstoff derselben durch Schwefel zu verdrängen. Vor Allem ist es dabei wichtig das Verhalten des freien Schwefels gegen Chromoxyd selbst, oder gegen Chromhydroxyd zu kennen; da ich ausser der Angabe von Berzelius,[9] nach welcher sich durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Schwefel und Chromhydroxyd im Vacuum Chromsulfid bildet, in der Literatur des Chroms über diesen Gegenstand keine weiteren Angaben fand, dieses Verfahren mir aber unbequem erschien, so versuchte ich das Chromsulfid durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromhydroxyd und Schwefel im Wasserstoffstrom darzustellen.

---

[1] u. [2] Chancel Compt. rend. 43 927.
[3] Pelouze. J. B. 1851 337.
[4] Mitscherlich. J. f. pr. Chem. 83 485.
[5] Nichols. J. B. 1869 894.
[6] Persoz. Ann. Chim. Phys. [3] 25 283.
[7] u. [8] Elliot. Onthemagnetic combin. Göttingen 1862.
[9] Berzelius: Lehrbuch 1836 Bd 3, pag. 89.

Chromhydroxyd aus Chromalaunlösung mit Ammoniak gefällt wurde mit gepulvertem Schwefel innig vereinigt im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt; nachdem aller überschüssige Schwefel verdampft war, wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, die im Tiegel gebliebene Masse, da sie sich bei der Analyse als sauerstoffhältig erwies, nochmals mit überschüssigem Schwefel innig verrieben und wieder im Wasserstoffstrom erhitzt; dann wurde diese Operation abermals wiederholt und die schliesslich erhaltene Substanz analysirt. (Ausführung der Analysen siehe unten.)

Es gaben 0·509 Substanz 0·4165 Cr_2O_3 und 1·6425 $BaSO_4$ entsprechend

Cr	56·15%
S	44·30
	100·45

Diese Zusammensetzung entspricht aber nicht dem Chromsulfid, sondern liesse sich durch die Formel Cr_3S_4 ausdrücken.

Dieses unerwartete Ergebniss veranlasste mich zu einer Wiederholung des Versuches mit ganz reinen Substanzen, nämlich mit aus alkalifreier Chromsäure dargestelltem Chromhydroxyd und reinem, aus Schwefelkohlenstofflösung krystalisirtem Schwefel; das nach dreimaliger Wiederholung des besprochenen Erhitzens mit Schwefel in Wasserstoffstrom erhaltene Product wurde, da, wie ich mich überzeugte, der Wasserstoff im Rose'schen Tiegel bei grösseren Substanzmengen nicht genügend einwirken kann, in Porzellanschiffchen locker geschichtet in einem Verbrennungsofen, wie man ihn zur organischen Elementaranalyse benützt, durch 3 Stunden im Wasserstoffstrom zur Hellrothglut erhitzt; in dem, aus dem Röhrenende austretenden Wasserstoffgase liess sich durch Bleizuckerpapier Schwefelwasserstoff nachweisen.

Die resultirende Substanz wurde einer Analyse unterzogen, bei welcher

1. 0·3946 Substanz .... 1·2675 $BaSO_4$
2. 0·6155 „ .... 0·4950 Cr_2O_3

ergaben, entsprechend:

		Die Formel Cr_3S_4 verlangt
Cr	55·18%	55·16%
S	44·12	44·84
	100·30%	100·00

eine Zusammensetzung, welche sich wieder sehr gut durch die Formel Cr_3S_4 ausdrücken lässt. Es ergibt sich nun die Frage, ob diese Formel wirklich einer Verbindung entspricht, welche das Endproduct der Einwirkung des Wasserstoffs auf Cr_2S_3 ist, oder ob bei einer längeren Dauer der Einwirkung des Wasserstoffs nicht noch eine weitere Schwefelentziehung stattfindet.

Um diess zu entscheiden, wurde der Versuch ein drittes Mal mit einer neuen Menge von Chromhydroxyd, welches gelinde getrocknet worden war (da auf ein solches der Schwefel viel leichter einwirkt, als auf scharf getroknetes) in der schon besprochenen Weise wiederholt, nur wurde das Erhitzen im Wasserstoffstrome doppelt so lange, und zwar durch 6 Stunden hindurch vorgenommen. In dem austretenden Wasserstoffgase konnte am Schluss der Operation kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden.

Das erhaltene Product wurde analysirt, es gaben:

1. 0·8811 Substanz ..... 0·7148 Cr_2O_3
2. 0·7005 „ ..... 2·2855 $BaSO_4$

entsprechend:

		Berechnet nach Cr_3S_4
Cr	55·67%	55·16%
S	44·87	44·84
	100·54%	100·00%

es findet also keine weitere Schwefelentziehung mehr statt; dadurch ist die Existenz einer Verbindung von der Formel Cr_3S_4 in hohem Grade wahrscheinlich gemacht.

Diese Verbindung (welche man als eine Verbindung von Chromsulfür und Chromsulfid $Cr_3S_4 = CrS . Cr_2S_3$ betrachten, und analog dem Eisenoxyduloxyd oder Ferroferrioxyd Chromsulfürsulfid oder Chromochromisulfid nennen könnte) ist ein grauschwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt sich unter Erglühen und Entwicklung von Schwefeldioxyd in grünes Chromoxyd verwandelt.

0·6155 Substanz hinterliessen nach dem Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0·495 Cr_2O_3, während die Theorie ($2Cr_3S_4 + 2O = 8SO_2 + 3Cr_2O_3$) 0·4944 Cr_2O_3 verlangt.

Beim Schmelzen mit Natriumnitrat bildet sich Natriumchromat und Natriumsulfat.

Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure, selbst concentrirter kochender nur spurenweise löslich, in concentrirter

Salpetersäure löst sie sich, besonders leicht beim Erwärmen ohne Schwefel abzuscheiden zur blaugrünen, beim Erkalten violett werdenden Chromisulfat und Chrominitrat enthaltenden Flüssigkeit. Auch in verdünnter Salpetersäure ist sie beim Kochen in Königswasser mit grüner Farbe, in verdünnter Schwefelsäure (1:6) nur spurenweise löslich.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt beim Erwärmen die Verbindung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, Abscheidung von Schwefel und eines schmutzig grünlichweissen Niederschlages.

Nachdem ich so das Verhalten des Schwefels gegen Chromhydroxyd kennen gelernt hatte, ging ich daran, die Einwirkung desselben auf das Zinkchromit zu studiren.

Da es sehr schwer ist nach der Methode von Chancel[1] ein vollkommen reines, namentlich alkalifreies Präparat darzustellen, so wurde das Zinkchromit in wasserhältigem Zustande auf folgende Weise gewonnen. Lösungen von Chromsulfat und Zinksulfat wurden in einem solchen Verhältnisse gemischt, dass auf ein Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ mehr als ein Molekül $ZnSO_4$ kam, dann mit Ammoniak gefällt, der entstandene grauviolette Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Ich überzeugte mich durch vielfach modifizirte Versuche, dass es sehr schwierig ist, den Sauerstoff des Zinkchromits gänzlich durch Schwefel zu verdrängen, es gelang diess aber durch folgendes Verfahren: Obiger Niederschlag, der aus einem Gemenge von wasserhältigem Zinkchromit und Zinkhydroxyd bestand (das $ZnSO_4$ wurde desshalb im Überflusse genommen, weil das aus dem Zinkhydroxyd bei der Einwirkung des Schwefels entstehende Zinksulfid leicht zu entfernen war, während ein Überfluss von Chromlösung respective Chromhydroxyd zur Bildung einer Schwefelungsstufe des Chroms Veranlassung gab, welche nicht von den anderen Producten zu trennen war) wurde auf das feinste zerrieben mehrmals mit Schwefel im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom in der schon beschriebenen Weise erhitzt, um ihm dadurch schon einen grossen Theil seines Sauerstoffs zu entziehen, dann wurde die Masse möglichst fein gepulvert, in Porzellanschiffchen locker geschichtet, in einer Kaliglasröhre, aus welcher

[1] Compt. rend. 43. 927.

früher die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben wurde, in darüberströmendem Schwefeldampfe durch 4 Stunden zur Hellrothglut erhitzt. Nachdem die Einwirkung vorüber war, wurde der überschüssige Schwefel durch Erhitzen im Kohlensäurestrome abgetrieben, das Product in demselben erkalten gelassen, und dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht, wobei unter Schwefelwasserstoffentwicklung Zink und eine geringe Menge Chrom als Chloride in Lösung gingen; der mit Wasser ausgekochte, und bei 110° getrocknete Rückstand zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung: 0·8289 Grm. Substanz gaben

0·2266 ZnO, 0·4276 Cr_2O_3 und 2·5901 $BaSO_4$

entsprechend:

		Berechnet nach $ZnCr_2S_4$
Zn	21·94%	21·81%
Cr	35.42	35·24
S	42·79	42·95
	100·15	100·00

Ein Haupterforderniss für das Gelingen des Versuches ist das, dass das Zinkchromit bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet wird, so dass es noch eine leicht zerreibliche Masse bildet.

Dieser Versuch ein zweites Mal mit einer neuen Menge Zinkchromit in ganz derselben Weise wiederholt, gab ein gleiches Resultat, indem bei der Analyse für 1·101 Substanz

0·2942 ZnO, 0·5728 Cr_2O_3 und 3·4109 $BaSO_4$

erhalten wurden, entsprechend:

		Berechnet nach $ZnCr_2S_4$
Zn	21·44%	21.81%
Cr	35·69	35·24
S	42·54	42·95
	99·67	100·00

Die Zusammensetzung dieser Substanz lässt sich daher durch die Formel $ZnCr_2S_4$ ausdrücken. Dass diese Substanz eine chemische Verbindung, und nicht etwa blos ein mechanisches Gemenge von ZnS und Cr_2S_3 ist, geht daraus hervor, dass aus einem solchen das Zinksulfid sich durch Salzsäure extrahiren lässt, während dieses Product in Salzsäure unlöslich, und ausserdem die violett-

braune Färbung desselben eine ganz charakteristische ist. Diese Verbindung ist analog dem Zinkchromit ($ZnO,Cr_2O_3 = ZnCr_2O_4$) zusammengesetzt, wesshalb man dieselbe

Zinksulfochromit ($ZnCr_2S_4$)

nennen könnte. Sie besitzt im pulverförmigen Zustande eine dunkel braunviolette Farbe, ist in Wasser gänzlich, in verdünnter und concentrirter Salzsäure selbst beim Kochen fast unlöslich, in erwärmter concentrirter Salpetersäure dagegen, ebenso in Königswasser zu einer Zinksulfat und Chromisulfat enthaltenden Flüssigkeit löslich.

Beim Erhitzen an der Luft bildet sich unter Erglühen und Entwicklung von Schwefeldioxyd graugrünes Zinkchromit 0·5394 Substanz liessen 0·4239 Glührückstand (berechnet nach

$$ZnCr_2S_4 + O_{12} = 4SO_2 + ZnCr_2O_4 : 0{\cdot}4235).$$

Viel leichter war die analoge Eisenverbindung des

Ferrosulfochromit ($FeCr_2S_4$)

zu erhalten. Lösungen von Chromsulfat und Ferrosulfat wurden gemischt (aus demselben Grunde, wie bei der Darstellung der Zinkverbindung wurden auf ein Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ mehr als 1 Molekül $FeSO_4$ genommen) und mit Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, gelinde getrocknet, auf das feinste zerrieben, und mit Schwefelpulver innig gemengt im Wasserstoffstrom erhitzt, so lange bis aller überflüssige Schwefel verdampft war; dann wurde die Masse neuerdings feingepulvert, wieder mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt und dieser Process ein drittes Mal wiederholt. Die schliesslich erhaltene schwarze Masse wurde mit Salzsäure ausgekocht, so lange noch Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar war; dabei ging Eisen und etwas Chrom in Lösung. Der Rückstand wurde gewaschen, bei 110° getrocknet und einer Analyse unterzogen.

Bei derselben gaben

1. 0·663 Substanz ..... 0·1819 Fe_2O_3 und 0·3557 Cr_2O_3
2. 0·3262 „ 1·0571 $BaSO_4$

entsprechend:

		Ber. nach $FeCr_2S_4$
Fe	19·20%	19·39%
Cr	36·82	36·33
S	44·20	44·28
	100·22%	100·00

Diese Verbindung, die ein schwarzgefärbtes Pulver darstellt ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure fast unlöslich (was wieder ein Beweis dafür ist, dass man eine chemische Verbindung, und nicht ein Gemenge von FeS und Cr_2S_3 vor sich hat), in concentrirter Salpetersäure hingegen, so wie in Königswasser löslich. Beim Erhitzen an der Luft verglüht dieselbe unter Abgabe von Schwefeldioxyd und Hinterlassung einer braunen aus Eisenoxyd und Chromoxyd bestehenden Masse. Beim Schmelzen mit einem Gemenge von Natriumnitrat und Natriumcarbonat bildet sich Eisenoxyd, Natriumsulfat und Natriumchromat.

In ganz derselben Weise konnte auch die entsprechende Manganverbindung, das

Manganosulfochromit ($MnCr_2S_4$)

dargestellt werden, indem ein Gemisch der Lösungen von Chromisulfat und Manganosulfat (letzteres wieder im Überschusse angewendet) mit Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefel im Wasserstoffstrom auf oben beschriebene Weise behandelt wurde. Das erhaltene Product wurde wieder mit Salzsäure vom überschüssigen Manganosulfid befreit, der unlöslich gebliebene Rückstand getrocknet und analysirt.

Bei der Untersuchung gaben

1. 0·487 Substanz ..... 0.1329 Mn_3O_4 und 0·2615Cr_2O_3
2. 0·388 „ ..... 1·2433 $BaSO_4$

entsprechend:

		Berechnet aus $MnCr_2S_4$
Mn	19·66%	19.10%
Cr.....	36·86	36·46
S.....	44·01	44·44
	100·53%	100·00%

Diese Verbindung ist ein in Wasser und Salzsäure unlösliches, chocoladebraunes Pulver, in concentrirter Salpetersäure und Königswasser löslich. Beim Schmelzen mit Natriumnitrat und Natriumcarbonat bildet sich Manganhyperoxyd, Natriumsulfat und Natriumchromat. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt sie unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid, und lässt einen grün-

grauen chromoxydhältigen Rückstand, aus welchem sich durch Wasser Manganosulfat ausziehen lässt.

Es verhält sich also in der That das Chromsulfid Cr_2S_3 den Monosulfiden des Zinks, Eisens und Mangan's gegenüber, als das Sulfanhydrid der hypothetischen Sulfosäure von der Formel $H_2Cr_2S_4$.

Was die Analysen betrifft, so wurden dieselben in folgender Weise vorgenommen: Die Substanz wurde durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus 1. $NaNO_3$ und 2. Na_2CO_3 im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht, das eventuell ungelöst gebliebene ZnO, Fe_2O_3 oder MnO_2 abfiltrirt, die beiden ersteren als solche zur Wägung gebracht, letzteres in Salzsäure gelöst, als Carbonat gefällt und als Mn_3O_4 gewogen; das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol versetzt, um die Chromsäure zu reduciren, das Cr als $Cr_2(OH)_6$ in Porzellangefässen aus der erhitzten Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, das $Cr_2(OH)_6$ abfiltrirt, gewaschen, und um es vom anhaftenden Alkali möglichst zu befreien, wieder in Salzsäure gelöst und abermals in Porzellanschalen mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und Cr_2O_3 gewogen; die beiden Filtrate vom Chromhydroxyd wurden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert, kochend mit Chlorbarium gefällt, das abgeschiedene $BaSO_4$ abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Schliesslich möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dass ich gegründete Ursache habe zu vermuthen, dass die Sulfide der Alkalimetalle mit Chromsulfid leicht zersetzliche Doppelverbindungen bilden, sowie auch, die Chromite des Bleies, Calciums Magnesiums etc. ein analoges Verhalten gegen Schwefel zeigen, wie das Zinkchromit, und dass ich dasselbe zum Gegenstande meines weiteren Studiums zu machen gedenke.

Über die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol.

Von **M. Hönig.**

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1880.)

Die oben bezeichnete Reaction wurde bereits, wenn auch weniger eingehend und nur zur Ergänzung der von A. Baeyer inaugurirten Untersuchungen über die Phtaleïne dienend, von Jul. Grabowski[1] studirt. Er erhielt durch Erhitzen eines Gemisches von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure auf 110—115° während zwei Stunden eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich war. Durch Extraction der im Alkohol unlöslichen Substanz mit heissem Benzol resultirte ein beim Erkalten in farblosen Warzen krystallisirender Körper, der nach wiederholtem (15maligem) Umkrystallisiren aus Benzol schöne, farblose, glänzende Krystalle lieferte, denen die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$ zukam, und deren Bildung Grabowski durch folgende Gleichung versinnlichte:

$$2C_{10}H_8O + CO_2 = C_{21}H_{12}O_2 + 2H_2O$$

Die Ergebnisse der schönen Untersuchungen von Caro und Graebe, Dale und Schorlemmer u. A., in neuerer Zeit namentlich aber die von Zulkowsky über den Rosolsäureprocess, liessen es mir nicht uninteressant erscheinen, den auf Naphtol angewendeten analogen Process gleichfalls einem etwas eingehenderen Studium zu unterwerfen und wurde zunächst das α-Naphtol in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen, da Vorversuche mich belehrt hatten, dass das β-Naphtol wenig dankbare Resultate hoffen liess.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IV. 1871. S. 661, 725.

Es wurden bei den Versuchen stets auf 1 Theil α-Naphtol (Spkt. 94°), $^1/_2$ Theil concentrirte Schwefelsäure und $^1/_2$ Theil Oxalsäure, diese, gestützt auf die Erfahrungen, die Zulkowsky bei der Gewinnung der Rosolsäure gemacht hatte, im entwässerten Zustande bei 125—130° durch circa 3—4 Stunden zur Einwirkung gebracht. Zur leichteren Durchführung des Processes wurden nie mehr als 50 Grm. Naphtol auf einmal angewendet und dem entsprechend zu diesen zunächst 25 Grm. Schwefelsäure zugefügt, das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und dann erst 25 Grm. entwässerte Oxalsäure zugesetzt. Um die Temperatur während der ganzen Dauer des Erhitzens möglichst gleichmässig innerhalb des angegebenen Temperaturintervalles erhalten zu können, wurde dasselbe mit Hilfe eines Paraffinbades bewerkstelligt.

Zu Beginn der Einwirkung entwickelten sich reichliche Menge von Kohlenoxydgas und die Masse stellte eine dickflüssige, schwach siedende Flüssigkeit dar. Allmälig liess die Gasentwicklung nach, die Masse wurde mehr und mehr dickflüssiger und nach etwa 3 Stunden konnte nur noch eine stossweise Entbindung von Kohlenoxyd beobachtet werden, wobei sich das Reactionsproduct an den Stellen, wo das Gas zum Durchbruch kam, stets bedeutend aufblähte. Kurz nach Eintreten der letzterwähnten Phase wurde das Erhitzen unterbrochen, und es resultirte sodann eine dunkelviolblaue, harzartig aussehende Masse, die immer von einem hellkupferroth gefärbten Körper durchsetzt war.

Sie wurde zunächst wiederholt mit Wasser im Kolben ausgekocht. Hiebei konnte man beim Umschwenken des Kolbeninhaltes ohne weiters zwei, ihrem Aussehen nach wesentlich von einander verschiedene Körper beobachten. Der Eine von ihnen, und zwar der hellrothgefärbte, erschien beim Durchschütteln der im Wasser vertheilten Masse in Form von seidenartig glänzenden Krystallschüppchen, während der andere eine bei der Kochhitze des Wassers erweichende, dunkelbraunroth gefärbte, amorphe, harzartige Masse darstellte.

Durch Abschlemmen liess sich zunächst ein grosser Theil des krystallinischen Körpers isoliren, während der Rest desselben von dem zähe werdenden zweiten Reactionsproduct festgehalten wurde.

Zur möglichst vollständigen Gewinnung des krystallinischen Productes wurde die harzartige Masse, die nach dem Erkalten spröde erscheint und sich leicht pulvern lässt, im zerkleinerten Zustande so oft mit sehr starkem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht, als der Alkohol durch die in Lösung überführte Substanz noch deutlich braun gefärbt wurde. Hiebei löste sich fast nur der amorphe, harzartige Körper und die ersten alkoholischen Extracte erschienen tief dunkelbraun gefärbt.

Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol resultirte endlich als Rückstand eine schwach braunroth gefärbte Masse, die der Hauptmasse nach aus einem in Blättchen krystallisirenden Körper bestand, dem nur noch geringe Mengen von amorpher Substanz beigemischt waren.

Zur vollständigen Reinigung dieses Rohproductes wurde dasselbe in sehr viel Chloroform am Rückflusskühler gekocht, die Lösung, welche in der Regel eine sehr schöne purpurviolette Färbung besass, in ein schmales, hohes Becherglas filtrirt, und nun entweder einer sehr langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen oder mit Eisessig versetzt. In beiden Fällen, in letzterem fast unmittelbar nach dem Zusatze des Eisessigs an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten zu vermischen begannen, schieden sich schwach rosa gefärbte Aggregate von Krystallblättchen aus, die sich ziemlich rasch vermehrten und an der Pumpe filtrirt und mit Chloroform wiederholt gewaschen, nach dem Trocknen einen blassrosa gefärbten, seidenglänzenden Körper lieferten, der, unter dem Mikroskope betrachtet, als aus durchwegs gleichartigen Krystallblättchen bestehend, erschien.

Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhält man diesen Körper stets in der angegebenen, äusserst zart rothen Färbung. Er ist in Alkohol, Äther, Petroleumäther so gut wie unlöslich und schwer löslich in kochendem Eisessig und auch in Chloroform. Die Lösung in Eisessig besitzt einen schwachen Stich ins Gelblichbraune, und die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Krystallblättchen haben gleichfalls diesen Farbenton.

Versetzt man die Lösung in Chloroform mit irgend einem fixen Alkali, so wird sie allsogleich tief sattgrün gefärbt, vollständig einer concentrirten Lösung von Chromoxydsalzen gleichend.

Nach kurzem Stehen an der Luft beginnt sich die Färbung der Lösung zu ändern, übergeht allmälig ins Gelbgrüne und endlich ins Braunrothe.

Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde der Körper dreimal aus siedendem Chloroform umkrystallisirt und der Analyse unterzogen. Er verbrennt sehr schwer und die vollständige Verbrennung ist nur bei Benützung eines Platinschiffchens zu erzielen.

Es wurden hiebei folgende Daten erhalten:

I. 0·2732 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·8557 Grm. Kohlensäure und 0·0998 Grm. Wasser.

II. 0·3084 Grm. wie früher getrockneter Substanz gaben 0·9684 Grm. Kohlendioxyd und 0·1141 Grm. Wasser.

III. Aus 0·2828 Grm. Substanz resultirten 0·8848 Grm. Kohlensäure und 0·1025 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich an:

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	85·42%	85·64%	85·33%	85·46%
Wasserstoff	4·06	4·11	4·05	4·07
Sauerstoff	10·52	10·25	10·62	10·46

Aus diesem Procentgehalte ergibt sich als einfachster Ausdruck die Formel

$$C_{22}H_{12}O_2$$

und die Übereinstimmung zwischen der aus dieser Formel sich berechnenden procentischen Zusammensetzung und der gefundenen ist eine ziemlich befriedigende, wie dies die folgende Zusammenstellung beweist:

	Berechnet	Gefunden
C_{22}	85·71%	85·46%
H_{12}	3·89	4·07
O_2	10·40	10·46

Die Bildung dieses Körpers aus Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2C_{10}H_8O + 2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O.$$

Zur Klarstellung seiner Constitution wurden zunächst jene Reactionen ausgeführt, die über die Zahl der im Molekül ent-

haltenen Hydroxylgruppen Aufschluss zu geben vermögen; es wurde demnach Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl zur Einwirkung gebracht, alle drei jedoch übereinstimmend mit völlig negativem Erfolg.

Die mit Phosphorpentachlorid in geeigneten Verhältnissen innig gemischte Substanz blieb beim Erhitzen am Kühler völlig intact, selbst wenn die Temperatur soweit erhöht wurde, dass bereits sämmtliches Phosphorchlorid sublimirt war; Essigsäureanhydrid, in grossem Überschuss angewendet, führte nach mehr als einstündigem Kochen vollständige Lösung herbei, aber aus der Lösung krystallisirte eine mit der ursprünglichen Substanz völlig identische heraus und die Analyse bewies auch, dass man es mit unveränderter Substanz zu thun habe. Ähnlich verhielt sich Chloracetyl.

Damit ist, unserer heutigen Anschauung nach, das Fehlen von Hydrooxylgruppen erwiesen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich als wahrscheinlicher Ausdruck für die Constitutionsformel dieses Körpers

$$O=C\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}C=O$$

wornach er als ein Dicarbonyldinaphtylen (Naphtanthrachinon) anzusprechen wäre.

Wird der Körper mit einem grossen Überschusse von Ätzkali durch längere Zeit bei etwa 200° C. zusammengeschmolzen, so erhält man eine schön grün gefärbte Masse, die allmälig zähe wird und zuletzt sich zusammenballt. Unterbricht man in diesem Stadium das Erhitzen, säuert nach dem Erkalten die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die Lösung mit Äther aus, so resultirt eine, wie oben beschriebene grüne Lösung, die nach dem Abdestilliren des Äthers gelbgrün gefärbte tafelförmige Krystalle hinterlässt, die schon beim Erhitzen auf 100° erweichen und Wasser abgeben. Die ganze Operation muss möglichst rasch durchgeführt werden, da, wie schon früher bemerkt, die Lösung sich unter Zersetzung rasch entfärbt.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zahlen:

I. 0·2900 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·8641 Grm. Kohlensäure und 0·1182 Grm. Wasser.

II. 0·2516 Grm. gleichfalls lufttrockener Substanz, jedoch nach mehrtägiger Aufbewahrung, lieferten 0·7536 Grm. Kohlensäure und 0·0978 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich für:

	I.	II.
C.....	81·27%	81·68%
H.....	4·53	4·32

Diese Daten stimmen, wenn man die leichte Zersetzbarkeit der Substanz berücksichtigt, ziemlich gut auf die Formel

$$C_{22}H_{14}O_3$$

Die Theorie verlangt 80·98% Kohlenstoff und 4·29% Wasserstoff.

Verhältnissmässig leicht lassen sich die Chlor- und Bromderivate des oben beschriebenen Dicarbonyldinaphtylen darstellen.

Leitet man in eine Chloroformlösung desselben Chlorgas, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit sehr schön entwickelte farblose Krystalle aus. Die Ausscheidung nimmt stetig im Anfange zu, nach einer gewissen Zeit ist aber keine Vermehrung der Krystalle mehr zu beobachten. Unterbricht man alsdann das Einleiten von Chlorgas und lässt die Flüssigkeit über Kalk einige Zeit stehen, so findet noch eine Anreicherung von Krystallen statt. An der Pumpe filtrirt, mit Chloroform gewaschen, stellt das Chlorproduct unter dem Mikroskop sehr schön ausgebildete Tafeln des monoklinen Systems dar, die völlig farblos und durchsichtig erscheinen.

Die Analyse ergab Werthe, die sehr gut auf die Formel $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$ stimmen.

I. 0·3536 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·9060 Grm. Kohlendioxyd und 0·0907 Grm. Wasser.

II. 0·1552 Grm. Substanz lieferten 0·1164 Grm. Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich

	I.	II.	Berechnet
C.....	69·87%	—	70·02%
H.....	2·85	—	2.65
Cl	—	18·57%	18·83

Das Bromproduct fällt beim Vermischen der Chloroformlösung mit der $2Br_2$ entsprechenden Menge Brom in Eisessig gelöst, als fleischfarbiger krystallinischer Niederschlag heraus. Der Niederschlag, auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform ausgekocht, besteht aus monoklinen säulenförmigen Krystallen und entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel $C_{22}H_{10}Br_2O_2$.

I. 0·2638 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·5539 Grm. Kohlendioxyd und 0·0562 Grm. Wasser.

II. Aus 0·2209 Grm. Substanz wurden 0·1774 Grm. Bromsilber erhalten.

Das entspricht:

	I	II	Berechnet
C	56·93%	—	56·65%
H	2·37	—	2·14
Br	—	34·18%	34·33

Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Das bei Kochhitze erhaltene Reactionsproduct ist, wie zahlreiche Analysen erwiesen, wahrscheinlich ein Gemisch des Mono- und Dinitroproductes. Bisher konnte ich keinen Weg ausfindig machen, der eine Isolirung der Nitroproducte ermöglichen würde.

Die weitere Untersuchung des im Vorstehenden beschriebenen krystallinischen Körpers, sowie die des in Alkohol löslichen amorphen, von dem es mir bisher nicht gelang, irgend ein krystallisirendes Derivat zu erhalten, soll Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein.

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.

Das Dipropylresorcin und einige Derivate desselben.

Von **K. Kariof.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1880.)

In der Absicht, die Reihe der noch wenig bekannten Resorcinäther zu vervollständigen, habe ich den Versuch gemacht, die Resorcinpropyläther darzustellen.

Die Darstellung dieser Körper bietet keine Schwierigkeit, wenn man sich der von J. Habermann angegebenen Methode der Darstellung der Methyläther des Resorcins[1] bedient. Es ist vielleicht nicht überflüssig anzuführen, dass man hiebei ein Molekül reines Resorcin mit zwei Molekülen propylschwefelsauren Kalis und zwei Molekülen Kalihydrat innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 160° C. durch 4—5 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit Wasser stark verdünnt und destillirt.

Gleich am Anfange der Destillation bemerkt man in der Vorlage ölige Tröpfchen herumschwimmen, welche sich rasch vermehren. Man destillirt unter Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt. Die in der Vorlage milchig trübe erscheinende Flüssigkeit, welche, wie ich gleich bemerken will, das Dipropylresorcin enthält, wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Äthers fractionirt destillirt.

Im Destillirgefässe bleibt eine braune, trübe Flüssigkeit zurück, welche neben unzersetztem Resorcin den Monoäther enthält. Man gewinnt zunächst aus dem wässerigen Rückstande beide Körper durch Ausschütteln mit Äther und kann sie nach dem Verjagen des Äthers durch fractionirte Destillation trennen. Doch gelingt die Trennung, da ihre Siedepunkte nur wenig verschieden

[1] Sitzb. d. k. Akad. Bd. LXXIV, II. Abth.

sind, sehr schwer und unvollständig, wesshalb ich, da mir nur geringe Mengen von Material zur Verfügung standen, auf die Beschreibung des Monopropylresorcins verzichte.

Das Dipropylresorcin $C_6H_4(OC_3H_7)_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser ist und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nur wenig löslich, in reichlicher Menge aber in siedendem Wasser. Mit Alkohol, Äther, Eisessig und Petroleumäther lässt sich der Körper in jedem Verhältnisse mischen.

Das Dipropylresorcin siedet ohne alle Zersetzung constant bei 251° C. und lässt sich, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen destilliren. Die Dampfdichte wurde zu 7·016 ermittelt; die Theorie verlangt 6·708.

I. 0·1547 Gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4200 Gr. Kohlensäure und 0·1286 Gr. Wasser.

II. 0·3537 Gr. Substanz lieferten 0·9632 Gr. Kohlensäure und 0·3030 Gr. Wasser.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{12}	144	74·23%	74·04	74·27
H_{18}	18	9·28	9·24	9·52
O_2	32	16·49	—	—
	194	100·00		

Die wässerige Lösung wird, wie die des Dimethylresorcins, durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Von diesem Körper konnte ich die folgenden Derivate erhalten:

A. Chlorderivate.

Leitet man trockenes Chlorgas in Dipropylresorcin, welches vorher mit der 4—5fachen Menge Eisessig verdünnt wurde, so erfolgt unter schwacher Wärmeentwickelung lebhafte Absorption von Chlorgas. Hierbei wird die ursprünglich farblose Flüssigkeit immer dunkler und dunkler. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass

diese Braunfärbung mit der Bildung niederer Chlorsubstitutionsproducte zusammenhängt. Indessen vermag ich diese Auffassung nicht zu beweisen, da es mir nicht gelang, solche Producte zu isoliren. Selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum über gebrannten Kalk schieden sich keine Krystalle ab und bei dem Versuche, die Flüssigkeit zu destilliren trat Zersetzung ein. Es wurde daher in die Flüssigkeit so lange Chlorgas eingeleitet, bis die Lösung ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen hatte und bis sie kein Chlorgas mehr absorbirte. Der Inhalt des Kölbchens wurde sodann auf ein Schälchen gegossen und dasselbe über gebrannten Kalk gestellt. Auch nach mehreren Monaten zeigte sich in der Flüssigkeit keine Spur einer beginnenden Krystallisation und da ich auch kein anderes Mittel ausfindig machen konnte, die Substanz weiter zu reinigen, habe ich sie ohne weiters analysirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des

Tetrachlordipropylresorcins.

0·6046 Gr. Substanz lieferten 1·0459 Gr. Chlorsilber.

Dem entspricht Cl 42·79%, während die Formel 42·77% Chlor verlangt.

Der Körper stellt eine licht gefärbte Flüssigkeit dar, welche specifisch schwerer als Wasser ist und sich in demselben kaum löst. In Alkohol, Äther und Eisessig ist er leicht löslich. Etwas über 70° erhitzt, färbt sich die Substanz dunkler und zersetzt sich über 100° unter Entwickelung von stechenden Dämpfen vollständig.

B. Bromderivate.

Von diesen lässt sich leicht nur das Monobromdipropylresorcin darstellen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Weise, dass man Dipropylresorcin mit Eisessig verdünnt und die verdünnte Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Anfänglich verschwindet das Brom schon in der Kälte rasch, später nur beim Erwärmen und man versetzt mit Brom so lange, bis die Lösung selbst beim Erwärmen durch einen kleinen Überschuss des letzteren gelb gefärbt erscheint. Die klare Lösung bringt man sodann auf ein Glasschälchen und stellt es über

gebrannten Kalk zur Krystallisation. Bald scheidet sich die Substanz in Krystallen aus. Diese werden nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, zwischen Leinwand und Papier gut abgepresst und hierauf in käuflichem, absolutem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, erwärmt hierauf so lange bis die Lösung wieder völlig klar und durchsichtig geworden ist und lässt erkalten.

Bald scheidet sich ein Gewirre feiner, farbloser, seidenglänzender Krystalle ab. Die Krystalle schmelzen bei 70—71° C. (uncor.) und lassen sich sublimiren.

Die Substanz löst sich wenig in Wasser, leicht hingegen in Alkohol und Eisessig.

Die Analyse des mit Alkohol umkrystallisirten Productes, gab Zahlen, welche auf das Monobromdipropylresorcin sehr gut stimmen.

I. 0·2964 Gr. Substanz lieferten 0·2038 Gr. Bromsilber.

II. 0·1657 Gr. Substanz gaben 0·1140 Gr. Bromsilber.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie.	Versuch	
		I.	II.
Br.....	29·30%	29·26%	29·28%

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.

Über die Gerbsäure der Eichenrinde.

Von C. Etti.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth. [XLI.])

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1880.)

In der Fortsetzung meiner Studien über die Gerbsäuren fiel diesmal meine Wahl auf die Gerbsäure der Eichenrinde, und bevor ich zur Mittheilung der eigenen Versuche übergehe, halte ich für nothwendig, zunächst die Erfahrungen der früheren Bearbeiter desselben Gegenstandes anzuführen.

Stenhouse[1] prüfte verschiedene gerbstoffhaltige Pflanzen und Pflanzentheile auf Gallussäure, um über die Natur ihrer Gerbsäuren näheren Aufschluss zu bekommen, darunter auch die Eichenrinde. Aus wässerigen Abkochungen der letzteren erhielt er keine Gallussäure. Er bereitete sich aus derselben ein Extract durch Abdampfen, das bei der trockenen Destillation kein Pyrogallol lieferte, andererseits fällte er aus dem wässerigen Rindenauszuge durch Schwefelsäure das Phlobaphen als rothen Niederschlag, aus welchem bei der trockenen Destillation ebenfalls kein Pyrogallol sublimirte. Bezüglich dieses rothen Niederschlages beobachtete er, dass derselbe bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine dunklere Färbung annahm.

A. Grabowski[2] bereitete sich die Gerbsäure durch fractionirte Fällung der wässerigen Eichenabkochung mit Bleiacetat und erhielt sie aus den zuletzt fallenden Niederschlägen als gelbbraune, amorphe Masse, die, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen rothen Niederschlag mit 57·2—59% Kohlenstoffgehalt fallen liess, während das Filtrat nach Entfernung der Schwefelsäure und nach dem Abdampfen einen gelben Syrup zurückliess, der „die

---

[1] Annal. d. Chemie 45, 16.

[2] Sitzb. der kais. Akademie der Wissenschaften. Bd. 56, pag. 388.

bekannten Eigenschaften" des Zuckers zeigte und bei 60° getrocknet C 47·1%, H 5·8% enthielt, woraus sich für den Zucker die Formel $C_{12}H_{18}O_9$ berechnet. Grabowski hält desswegen die Eichenrindengerbsäure für ein Glukosid. Ferner bereitete er das Eichenphlobaphen, indem er die mit Wasser erschöpfte Rinde mit wässerigem Ammoniak auszog und die Lösung mit Salzsäure fällte. Der dadurch entstandene rothe, amorphe Niederschlag enthielt C 55·3—55·4% und H 4·3—4·4% und gab mit Ba und Ca in Wasser unlösliche, amorphe Verbindungen, aus deren Analysen Grabowski für Eichenrindenphlobaphen die Formel $C_{26}H_{24}O_{11}$ berechnete. Beim Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat erhielt er Phloroglucin und Protocatechusäure, ferner einmal Brenzkatechin und ein anderes Mal eine krystallisirte Substanz, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid zuerst blau gefällt wurde, und deren Analyse weniger Kohlenstoff und mehr Krystallwasser gab, als der Protocatechusäure zukommt.

Oser[1] wählte zur Darstellung der Gerbsäure ebenfalls die Methode der fractionirten Fällung von wässerigen Auszügen der Eichenrinde mit Bleizucker. Aus dem sich später absetzenden, heller gefärbten Bleiniederschlage, der nach Oser's Beobachtung sich schon beim Auswaschen dunkler färbte, erhielt er die Gerbsäure als lichtgelbbraune, spröde Masse, die er durch Auflösen in Essigäther reinigte. Beim Trocknen der Gerbsäure findet Oser, dass sie eine höhere Temperatur ohne Zersetzung nicht verträgt. Während seine Gerbsäure bei 100° getrocknet C 54·85% und H 4·37% gab, enthielt die im Kohlensäurestrome bei 120° getrocknete C 55·52% und H 4·42%. Durch Kochen der Gerbsäure (2·922 Grm.) mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er das „Eichenroth" als Niederschlag mit 60·70% Kohlenstoff- und 4·03% Wasserstoffgehalt und das Filtrat hinterliess nach Entfernung der Schwefelsäure eine etwas klebrige, süss schmeckende Masse (0·205 Grm.), welche die Trommer'sche Zuckerprobe gab und mit Alkoholhefe Kohlensäure entwickelte. Diese Versuche gaben Oser Veranlassung, für die Gerbsäure die Formel $C_{20}H_{20}O_{11}$ aufzustellen und Grabowski's Schluss, dass die Gerbsäure der Eichenrinde zu den Glukosiden gehöre, zu bestätigen.

[1] Sitzb. der kais. Akad. d. W. Bd. 72, II. Abth. 1875, Juni.

Oser stellte, um die Molekulargrösse der Gerbsäure festzustellen, eine Cichoninverbindung derselben dar, ohne zum Ziele zu gelangen. Er bekam aus den Blättern der Eiche Ellagsäure und Eichenrindengerbsäure, aus auf den Blättern ausgebildeten Galläpfeln, Tannin und Ellagsäure und hält desswegen für wahrscheinlich, dass die Eichenrindengerbsäure und Eichenroth zu Ellagsäure und Tannin in naher Beziehung stehen.

Johansen[1] bereitete sich den „Eichengerbstoff" ebenfalls durch fractionirte Fällung der Eichenrindenabkochung mit Bleiacetat. Er erhielt ihn als rothbraune, amorphe, glänzende, nach dem Zerreiben gelbbraune Masse, aus der er Bleisalze von wechselnder Zusammensetzung und eine Cichoninverbindung erhielt. Durch Kochen des Gerbstoffes mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure, bekam er Eichenroth und nach dem Ausschütteln des Filtrates mit Äther sternförmige Nadeln mit den Reactionen der Gallussäure, aus dem nachher eingedampften Filtrate einen reducirenden, rechtsdrehenden mit Hefe Alkohol gebenden, schwer zu reinigenden Syrup. Infolge des letzteren Resultates hält Johansen den Gerbstoff ebenfalls für ein Glukosid. Durch Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat erhielt er nach der Ansäuerung einen in Äther löslichen, bräunlichen, mit Blei fällbaren Rückstand, der ihm die Reactionen der Protecatechusäure gab. Durch Kochen des Gerbstoffes mit Kaliumhydratlösung gibt er an, ebenfalls Zucker, durch Dialyse Quercit und durch trockene Destillation des Gerbstoffes Pyrogallol gewonnen zu haben. Johansen führt übrigens, ausser für die Blei- und Cichoninverbindungen, keine analytische Belege für seine Spaltungsproducte an.

Schliesslich habe ich noch zu erwähnen, dass C. Liebermann[2] Eichenrinde trocken destillirte und in dem Destillate nur zweifelhefte Spuren von Cörulignon auffinden konnte.

Zur Darstellung der Gerbsäure der Eichenrinde erschien mir wegen der Inconstanz ihrer Bleiverbindung die bisher benützte Methode der fractionirten Fällung mit Bleiacetat nicht passend, und

---

[1] Archiv d. Pharm. (3) 9, 210.

[2] Annal. d. Chemie, 169, 233.

ich bemühte mich, eine entsprechendere Bereitungsweise aufzufinden. — Da die Gerbsäure der Eichenrinde in verdünntem Weingeist leicht löslich, in Essigäther ebenfalls löslich, wenn auch schwerer, in Äthyläther un- und in kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich ist, so wurde zu ihrer Darstellung folgender Weg mit Erfolg eingeschlagen. Die gröblich zerkleinerte Eichenrinde wurde bei 40°—50° getrocknet, gepulvert und hierauf durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen, wobei das roth gefärbte gerbstoffhaltige Parenchym der Rinde durchfiel, während die beinahe farblosen Bastfasern zurückblieben. Ersteres wurde durch Digestion mit sehr verdünntem Weingeist in gelinder Wärme ausgezogen, die Lösung colirt und der Rückstand abgepresst. Um die Gerbsäure aus diesem roth gefärbten Auszuge zu gewinnen, wurde mit Essigäther ausgeschüttelt. Da sich jedoch aus einer weingeistigen Flüssigkeit derselbe nicht gut abscheidet, so mischte ich den Auszug zuerst mit so viel Äthyläther, dass ein kleiner Theil des letzteren an der Oberfläche ungelöst erschien und setzte dann eine hinreichende Menge Essigäther hinzu. Nach häufigem Umschütteln scheidet sich das Äthergemisch schwach roth gefärbt ab. Es wird abgehoben, der Äther durch Destillation wieder gewonnen und zum Ausschütteln ferner benützt. Diese Operation wird so oft wiederholt, als der Äther Gerbsäure auf nimmt. Der weingeisthaltige, roth gefärbte Destillationsrückstand setzt einen gelblichweissen krystallinischen Niederschlag von Ellagsäure ab, welche durch die weiter unten folgenden analytischen Belege nachgewiesen ist. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, während das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wird. Das zurückbleibende röthlichweisse Pulver besteht hauptsächlich aus Gerbsäure, wenig Phlobaphen, etwas amorphem Harze und geringer Menge von Gallussäure, deren Analyse weiter unten folgt. Zur Trennung der letzteren zwei Substanzen wird die Gerbsäure mit weingeistfreiem Äther so oft ausgezogen, als dieser noch nach dem Abdampfen einen krystallinischen Rückstand zurücklässt. Zur Beseitigung des Phlobaphens zieht man die Gerbsäure mit einem weingeistfreien Gemische von drei Theilen Essigäther und einem Theil Äthyläther aus. Das Phlobaphen bleibt ungelöst zurück. Nachdem aus der ätherischen Lösung der Äther abdestillirt ist, wird der Rückstand auf dem Wasserbade zu völliger Trockene eingedampft,

wobei dann die reine Gerbsäure als röthlichweisses Pulver zurückbleibt.

Es ist nothwendig, im Falle zur Wiedergewinnung des Äthergemisches die Destillation im Wasserbade erfolgt, dasselbe, bevor es wieder zum Ausziehen benützt wird, durch Schüttetn mit Sodalösung von der während der Destillation entstandenen Essigsäure zu befreien. Die allmälig in grösserer Menge auftretende Essigsäure bleibt zum Theil im Destillationsrückstande und verursacht, dass während dem Abdampfen und Eintrocknen die Gerbsäure zum Theil in ihr erstes Anhydrid verwandelt wird. Am vortheilhaftesten ist es, zur Wiedergewinnung der Äther eine Vorrichtung zu benützen, bei welcher die Destillation in so niedriger Temperatur stattfindet, dass ein Zerfallen des Essigäthers in seine Componenten nicht zu befürchten ist. — Die Gegenwart der geringsten Menge von Anhydrid (Phlobaphen) lässt sich erkennen, wenn man einer weingeistigen Lösung der Gerbsäure Bleiacetat zusetzt. Ist die Gerbsäure ganz rein, so entsteht ein weisslichgelber Niederschlag, der nach dem Absetzen rein gelb erscheint. Ist dagegen Anhydrid beigemischt, so ist der Niederschlag schmutzig röthlichgelb.

Die erwähnte Ellagsäure war nach dem Auswaschen mit verdünntem Weingeist, Pressen und Trocknen völlig rein. Sie stellt ein gelblichweisses, krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, in Alkalien leicht löslich ist und aus der gelbbraunen Lösung auf Zusatz von Säuren unverändert ausfällt. Mit Ätzbarytlösung versetzt, bildeten die Krystalle einen in Wasser unlöslichen, gelben Niederschlag.

0·2146 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3903 CO_2 und 0·0619 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$
C	49·59	49·70
H	3·19	2·96

0·2526 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0·0264 Grm. = 10·45% Wasser, anstatt nach der Rechnung 10·35%.

0·2299 Grm. bei 120° entwässerter Substanz gaben 0·4695 Grm. CO_2 und 0·0509 Grm. H_2O und daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$
C	55·69	55·62
H	2·45	1·99

Als 6 Kgr. Parenchym der Eichenrinde auf Gerbsäure verarbeitet wurden, konnten aus dieser durch Ausziehen mit Äther etwa 0·4 Grm. farblose, krystallisirte Gallussäure dargestellt werden, die folgende analytische Resultate lieferte:

0·3152 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0·0299 Grm. Wasser = 9·50%, während die Rechnung 9·57% verlangt.

0·2853 Grm. bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·516 Grm. CO_2 und 0·0987 Grm. H_2O und daher in Percenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_5$
C	49·32	49·41
H	3·84	3·53

Die Gerbsäure der Eichenrinde erscheint, wie oben schon erwähnt wurde, als röthlichweisses Pulver. Ebenso wurden schon ihre Löslichkeitsverhältnisse näher erörtert und das Verhalten ihrer weingeistigen Lösung gegen Bleiacetat. Durch Eisenchlorid wird dieselbe dunkelblau gefärbt und nach einiger Zeit sieht man einen derartig gefärbten Niederschlag. Die mit sehr verdünntem Weingeist bereitete Lösung fällt Leim. Dieselbe kann auf dem Wasserbade eingedampft werden, ohne dass die Säure verändert wird, aber nur, wenn nicht die geringste Spur von einem Alkali oder einer Mineralsäure vorhanden ist. Die Gerbsäure kann ohne Zersetzung bis 130° erhitzt werden. Zur Analyse wurden Präparate von verschiedener Bereitung angewendet und zwar wurden sie aus Lösungen in Essigäther erhalten, die man bei gewöhnlicher Temperatur abdampfen liess.

I. 0·2543 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5251 Grm. CO_2 und 0·106 Grm. H_2O.

II. 0·2678 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·5505 Grm. CO_2 und 0·1130 Grm. H_2O.

Die aus diesen Analysen berechneten Zahlen stimmen zu den beiden Formeln $C_{17}H_{16}O_9$ und $C_{19}H_{18}O_{10}$

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_9$	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_{10}$
C	56·31	56·06	56·10	56·16
H	4·63	4·69	4·40	4·44

Welche dieser Formeln der Gerbsäure zukommt, kann erst bei dem zunächst zu besprechenden Derivate entschieden werden, da die Gerbsäure keine Verbindungen eingeht, die constant sind und sich zur Bestimmung ihrer Moleculargrösse benützen lassen.

Wird die Gerbsäure bei 130—140° getrocknet, so nimmt ihr Gewicht ab und sie erscheint dann als ein braunrothes Pulver, welches in Wasser wenig, in Weingeist und Alkalien leicht löslich, in weingeistfreiem Essigäther und Äther unlöslich ist. Aus ihrer Lösung in verdünntem Weingeist wird diese Verbindung durch Leimlösung ebenfalls gefällt.

0·2994 Grm. Substanz gaben 0·6289 Grm. CO_2 und 0·1251 Grm. H_2O und in 100 Theilen:

C	57·28
H	4·64

Diese Zahlen stimmen für die beiden Formeln $C_{34}H_{30}O_{17}$ und $C_{38}H_{34}O_{19}$.

	Berechnet für $C_{34}H_{30}O_{17}$	Berechnet für $C_{38}H_{34}O_{19}$
C	57·46	57·44
H	4·22	4·28

Vorerst gibt sich aus vorstehender Übersicht zu erkennen, dass beim Erhitzen auf 140° zwei Moleküle Gerbsäure 1 Molekül Wasser verlieren, dass daher ein Anhydrid entsteht. Da nun dieses Derivat der Gerbsäure mit Baryum und Calcium in Wasser unlösliche und unter gewöhnlichen Verhältnissen beständige Verbindungen eingeht, so wurde zur Ausführung einer Analyse die Baryumverbindung auf folgende Weise dargestellt. Das Anhydrid wurde in sehr verdünntem kohlensäurefreiem Ammoniak gelöst, und mit Chlorbaryum versetzt, so lange ein Niederschlag entstand. Dieser wurde mit ausgekochtem destillirtem Wasser hinreichend oft ausgewaschen und zuletzt bei 130° getrocknet.

0·7342 Grm. Substanz lieferten 0·205 Grm. SO_4Ba, welche 16·41% Ba entsprechen.

Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}BaO_{17}$	Berechnet für $C_{38}H_{32}BaO_{19}$
Ba.....16·41%	16·20%	14·74%

In Folge dieses Resultates kommt dem Anhydrid die Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ und der Gerbsäure die Formel $C_{17}H_{16}O_9$ zu.

Das Anhydrid findet sich nun auch in der Eichenrinde und wird aus dem wässerigen oder weingeistigen Auszuge derselben, nachdem die Gerbsäure mit Essigäther ausgeschüttelt wurde, auf folgende Weise erhalten. Man dampft den Auszug auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen ein und verdünnt den Rückstand mit Wasser, wobei in der Kälte ein rother Niederschlag ausfällt, der sich auf Zusatz von Salzsäure vollständig absetzt. Den auf einem Filter gesammelten und gut ausgewaschenen Niederschlag löst man zur Reinigung in Weingeist auf und fällt die filtrirte Lösung wieder mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure. Diese Operation wiederholt man, bis der Niederschlag sich aschenfrei zeigt. Der mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Niederschlag, das sogenannte Eichenrinden-Phlobaphen hat getrocknet das nämliche Ansehen, dieselben Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung, wie das aus der Gerbsäure der Eichenrinde durch Erhitzen auf 140° dargestellte Anhydrid, welches aus diesem Grunde mit dem soeben genannten Phlobaphen für identisch erachtet werden muss. Die Analyse des letzteren ergab: [1]

---

[1] A. Grabowski (s. a. o. O.) stellte ebenfalls das Eichenrindenphlobaphen dar, indem er die mit Wasser erschöpfte Rinde mit Ammoniakflüssigkeit auszog und dann den Auszug mit Salzsäure fällte. Er erhielt bei der Analyse dieses Niederschlages die Zahlen:

C .... .55·4%
H ..... 4·3%

und in dessen Baryumverbindung 17·8% Ba. Ich überzeugte mich jedoch, dass Natriumhydrat und Ammoniak aus der Eichenrinde mit dem Phlobaphen noch einen wahrscheinlich zur Classe der Kohlenhydrate gehörenden, mit Säuren und Weingeist gelatinös niederfallenden Körper ausziehen. Dieses ist der Grund, warum die von Grabowski erhaltenen mit den von mir angeführten Zahlen differiren.

I. 0·339 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0·7163 Grm. CO_2 und 0·1321 Grm. H_2O.

II. 0·2761 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0·581 Grm. CO_2 und 0·104 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{34}H_{30}O_{17}$
C.....	57·62	57·36	57·46
H.....	4·33	4·11	4·22

Dieses Anhydrid reducirt wie die Gerbsäure Fehling'sche Kupferlösung.

Wird dasselbe mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure längere Zeit gekocht, so verliert es ein Molekül Wasser und das ausgewaschene, getrocknete, braunrothe Pulver ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Weingeist und Alkalien.

0·254 Grm. bei 130° getrockneter Substanz lieferten 0·5472 Grm. CO_2 und 0·096 Grm. H_2O in Percenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}O_{16}$
C	58·70	58·96
H	4·20	4·04

Wird die reine Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) erwärmt, so löst sie sich auf und bei länger fortgesetztem Kochen scheidet sich ein rother Niederschlag ab, der gesammelt, ausgewaschen und getrocknet in Wasser unlöslich, in Weingeist und Alkalien leicht löslich ist und Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Unter den nämlichen Bedingungen erhielt Oser denselben Körper, den er mit dem Namen „Eichenroth" belegte. Zufolge der Analysen verlieren zwei Moleküle Gerbsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure drei Moleküle Wasser.

$$2(C_{17}H_{16}O_9) - 3H_2O = C_{34}H_{26}O_{15}$$

0·278 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0·6149 Grm. CO_2 und 0·1015 Grm. H_2O und in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
		Oser	$C_{34}H_{26}O_{15}$
C.....	60·33	60·70	60·54
H.....	4·06	4·03	3·86

Wird die Gerbsäure in wässeriger Lösung längere Zeit mit Kaliumhydrat gekocht, so entsteht eine dunkelroth gefärbte Lösung, in der durch verdünnte Schwefelsäure ein rother Niederschlag entsteht. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, hinterlässt nach der Entfernung des letzteren keine Spur eines krystallisirten Körpers. Der Niederschlag lässt sich auf einem Filter gesammelt auswaschen, bis die Säure grösstentheils entfernt ist, dann aber löst er sich in Wasser auf. Er hält noch Kalium gebunden, das sich nur durch wiederholte Digestion mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entfernen lässt, wodurch dann der Niederschlag in Wasser unlöslich und aschenfrei wird. Derselbe hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Eichenrindenphlobaphens. Demnach treten beim Kochen der Gerbsäurelösung mit Kaliumhydrat keine Spaltungsproducte auf, sondern es findet nur Anhydridbildung statt. Wird die Gerbsäure in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam längere Zeit gekocht, so beobachtet man ebenfalls keine Spaltungsproducte, sondern wieder nur Anhydridbildung.

Kohlensaure Alkalien wirken auf die Gerbsäure in wässeriger Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure ganz ähnlich ein.

Der durch Bleiacetat in der Gerbsäurelösung entstehende gelbe Niederschlag färbt sich in feuchtem Zustande in kurzer Zeit roth, schneller in höherer Temperatur und nach seiner Zersetzung mit SH_2 wird aus dem gefällten Schwefelblei durch Weingeist nur Anhydrid ausgezogen und keine Gerbsäure mehr.

Die Eichenrindengerbsäure erleidet demnach durch Alkalien in wässerigen Lösungen und als Bleiverbindung eine analoge Veränderung, wie das Maklurin, das Kinoïn, das Catechin und die Hopfengerbsäure.

Die Lösungen der Anhydride der Eichenrindengerbsäure werden durch Eisenchlorid blau gefällt.

Um die näheren Bestandtheile der Gerbsäure der Eichenrinde kennen zu lernen, wurde zuerst die Frage zu beantworten versucht, ob sie zu den Glukosiden zu rechnen sei.

30 Grm. Gerbsäure, welche eine kleine Menge Anhydrid enthielt, wurden in der zwanzigfachen Menge Wasser vertheilt und mit einem Gramm Emulsin bei 40—45° acht Tage lang digerirt.

In dieser ganzen Zeit wurde keine Veränderung an der Lösung bemerkt und nach dem Abfiltriren einer geringen Menge eines röthlichen Niederschlages wurde das Filtrat mit Essigäther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdampfen die unveränderte Gerbsäure, deren Identität mit der ursprünglichen durch die Analyse bestätigt wurde.

30 Gramm Gerbsäure wurden mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) vier Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde das entstandene rothe Anhydrid auf einem Filter gesammelt und das Filtrat zur Fällung der Schwefelsäure und des in geringer Menge gelösten Eichenrothes so lange mit Bleicarbonat versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte und die Flüssigkeit ganz farblos erschien. Nach dem Filtriren und Abdampfen derselben im luftverdünntem Raume blieb ein nur wenige Cubikcentimeter betragender roth gefärbter, trübflüssiger Rückstand, der über Schwefelsäure gestellt, vollends eintrocknete. Die nun lackartig aussehende, fade schmekkende, amorphe Masse betrug nur einige Centigramme und zeigte keine Krystalle. Mit Wasser übergossen, wurde sie durch SH_2 schwarz gefällt (Schwefelblei), in dem Filtrate vom PbS einerseits durch Chlorbaryum eine in Säuren unlösliche Trübung (Schwefelsäure), andererseits durch Eisenchlorid ein blauer Niederschlag erhalten, während Fehling'sche Kupferlösung davon reducirt wurde, woraus hervorgeht, dass die ursprüngliche, von den unlöslichen Bleisalzen abfiltrirte Flüssigkeit nur eine sehr kleine Menge von Bleiverbindungen der Schwefelsäure und des Eichenrothes gelöst enthielt, aber keinen zuckerartigen Körper, der jedenfalls in Betracht der angewendeten Menge Gerbsäure in grösserem Betrage hätte vorhanden sein müssen.

Weiter wurden 50 Grm. des aus der Eichenrinde dargestellten Phlobaphens auf die beschriebene Art mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und ebenfalls nicht die geringste Menge eines zuckerartigen Körpers erhalten.

Ferner wurden 80 Grm. Gerbsäure in Röhren je zu 5 Grm. mit 20 Cc. verdünnter Schwefelsäure (1:6) bei 130—140° vier Stunden lang erhitzt. Der Inhalt der Röhren, der aus braunrothem, ungelöstem Anhydrid und einer schwach roth gefärbten Flüssigkeit bestand, wurde auf ein Filter gebracht und eine Probe des Filtrats mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen Krystalle hinterliess.

Aus diesem Grunde wurde sämmtliches Filtrat mit so viel Baryumhydrat versetzt, bis sich eine entschieden alkalische Reaction zeigte. Nach dem Einleiten von Kohlensäure, um das überschüssige Baryumhydrat zu fällen, wurde filtrirt und die vollkommen neutral reagirende Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abheben keinen krystallisirten Rückstand hinterliess. Phenolartige Körper sind daher nicht vorhanden. Als dann die wässerige Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt und das vom schwefelsauren Baryt Abfiltrirte mit Äther ausgezogen wurde, hinterliess dieser Krystalle neben einer rothen, amorphen Masse (Eichenroth). Es wurde Wasser zugesetzt, von rothen Flocken abfiltrirt, mit etwas Bleiacetat vermischt und ohne neuerdings zu filtriren, Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Schwefelblei hält das Eichenroth beinahe vollständig zurück. Aus dem nahezu farblosen abgedampften Filtrate krystallisirten zuerst ungefärbte Nadeln und die Mutterlauge, bei gewöhnlicher Temperatur ganz eingetrocknet, liess eine schwach roth gefärbte Krystallisation zurück.

Die weissen Nadeln der ersten Krystallisation zeigten die bekannten Eigenschaften der Gallussäure.

0·2971 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° getrocknet 0·0285 Grm. = 9·59% Wasser.

0·2686 Grm. entwässerter Substanz lieferten 0·4871 Grm. CO_2 und 0·087 Grm. H_2O und in 100 Theilen:

C..... 49·45
H..... 3·59

Die Formel der krystallisirten Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$ verlangt 9·57% Krystallwasser und die der wasserfreien Säure $C_7H_6O_5$ C 49·41% und H 3·53%.

Die durch Eintrocknen der Mutterlauge erhaltenen, etwas röthlich gefärbten Krystalle gaben bei der Analyse dieselben Zahlen.

0·199 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·3625 Grm. CO_2 und 0·0715 Grm. H_2O und in Percenten:

C..... 49·63
H..... 3·99

Die Ausbeute an Gallussäure aus den angewendeten 80 Grm. Gerbsäure war, wie ich schon bei den ihr verwandten Gerbstoffen

die Erfahrung machte, gering, denn es wurde nur etwa 1·5 Grm. davon erhalten.

Das aus der Eichenrinde dargestellte Phlobaphen lieferte, mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre erhitzt, ebenfalls Gallussäure, jedoch war die Ausbeute noch geringer, als im vorhergehenden Falle.

Das bei diesen erwähnten Operationen auf dem Filter gebliebene braunrothe Anhydrid wurde, um die Gegenwart von etwa vorhandenem Phloroglucinäther (Phloroglucid) nachzuweisen, mit grossen Quantitäten kochenden Wassers ausgezogen. Dieses setzte jedoch niemals weder nach dem Erkalten, noch auch nach darauffolgendem Abdampfen einen krystallisirten Niederschlag ab.

Wird die Gerbsäure im Rohre mit concentrirter Salzsäure bei 150—180° längere Zeit erhitzt, so bemerkt man beim Öffnen einen nicht bedeutenden Druck und das in geringer Menge ausströmende Gas brennt mit schwach leuchtender, grün gesäumter Flamme. Bei einem Versuche wurde nach Beschickung von 5 Grm. Gerbsäure und 20 Cc. concentrirter Salzsäure der luftenthaltende Theil der Röhre mit Kohlensäure gefüllt. Nach dem Erhitzen und Öffnen des Rohres sammelte man das ausströmende Gas über Kalilauge in einer mit einem Hahne versehenen Röhre und beim Ausströmen aus dieser brannte das einige Cc. betragende Gas wie kurz zuvor angegeben. Diese Versuche weisen darauf hin, dass Methyl in der Gerbsäure vorhanden sein könnte.

Um nun eine nicht gasförmige Methylverbindung aus der Eichenrindengerbsäure darzustellen, wurde Folgendes versucht.

Zuerst wollte ich das durch Erhitzen der Gerbsäure mit Salzsäure im Rohre entstehende und beim Öffnen ausströmende Gas nach C. Liebermann's[1] Angabe in Eisessig leiten, um dann durch Kochen desselben mit Natriumacetat im Rohre Essigsäuremethyläther zu bekommen. Allein schon bei meiner Untersuchung[2] des Kinoïns, das eine Methylgruppe enthält, machte ich die Erfahrung, dass bei seiner Behandlung mit Salzsäure im Rohre nur so viel Methyl in Chlormethyl übergeht, als Kinoïn dabei in

[1] Annal. d. Chemie 169, 239.

[2] Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. B. 78, II. Abth., Julih. 1878.

Gallussäure und Brenzkatechin gespalten wird, während das zugleich sich bildende Anhydrid sein Methyl nicht abgibt, wovon man sich durch die Analyse jenes überzeugen konnte. Ebenso verhalten sich nach den angestellten Versuchen die Eichenrindengerbsäure und ihre Anhydride. Da man nun, wie oben angeführt wurde, aus 80 Grm. dieser Gerbsäure nur etwa 1·5 Grm. Gallussäure erhält und das bei Weitem zum grössten Theil entstehende Anhydrid seine Methylgruppen durch Salzsäure nicht abtrennen lässt, so steht der Bereitung auch der bescheidensten noch erkennbaren Menge von Essigsäuremethyläther ein grosses Hinderniss im Wege.

Ferner versuchte ich nach der Lieben'schen Methode Jodoform aus der Eichenrindengerbsäure darzustellen und in der That bildet sich, wenn man der wässerigen Lösung der Gerbsäure oder ihrer Anhydride in Kaliumhydrat Jod zusetzt, Jodoform. Jedoch überzeugte ich mich, als ich Gallussäure, Tannin, Phloroglucin, Protokatechusäure ebenso behandelte, dass jede dieser Substanzen für sich Jodoform lieferte. Ganz gleich verhalten sich aus diesem Grunde Maklurin, Catechin,[1] Kinoïn und Hopfengerbsäure, sie geben alle Jodoform. Die Entstehung dieser Substanz kann daher bei den genannten Gerbsäuren für die Existenz einer Methylgruppe nicht beweisend sein.

Weiter versuchte ich durch trockene Destillation der Gerbsäure oder ihrer Anhydride ein methylirtes Phenol zu gewinnen und unterwarf desshalb 900 Grm. Eichenrindenphlobaphen in Portionen von 150 Grm. in einer eisernen Retorte der trockenen Destillation. — Das Destillationsproduct, eine schwarzbraungefärbte Flüssigkeit, hauptsächlich aus Wasser bestehend mit einer sehr geringen Menge eines am Boden befindlichen Öles, wurde nach Ansäuerung mit Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand destillirt und als alles Wasser entfernt war, stieg die Temperatur rasch auf 200°, einige Grade darüber gieng ein dickflüssiges Öl über, die Temperatur erhöhte sich ohne Ruhepunkt immerwährend bis 240°. Das jetzt Destillirende erstarrte zu einem Krystallbrei. Bei unge-

[1] Gautier (Jahresbericht für Chemie 1878, 955) erhielt aus Catechin ebenfalls Jodoform und nahm bei Aufstellung seiner Formeln für ersteres darauf Rücksicht.

fähr 280° destillirte wieder ein nicht festwerdendes Öl über. Man erhielt somit drei Fractionen. Die mittlere derselben bestand nach dem Erkalten nur aus Krystallen, ungefähr 1·5 Grm. betragend. Sie sublimirten bei schwacher Erhitzung und schmolzen in reinem Zustande bei 102°. In Wasser lösen sie sich leicht, die Lösung gibt mit Eisenchlorid die bekannten Reactionen des Brenzkatechins.

Das über 200° vor dem Brenzkatechin übergegangene ölige Destillat setzte nach längerem Stehen Krystalle von Brenzkatechin ab und wurde von diesem durch Absaugen getrennt. Um das Öl soviel wie möglich von noch gelöstem Brenzkatechin zu trennen, wurde es mit Wasserdämpfen abgetrieben. In dem wässerigen Destillate schieden sich ölige Tropfen ab, die gesammelt und in einem Retörtchen bei geeigneter Erhitzung durch Durchleiten von trockenem Wasserstoffgase vom Wasser befreit wurden. Bei stärkerem Feuer ging ein Öl von schwach gelblicher Farbe und von sehr angenehmem Geruche über. Die sehr geringe Menge desselben, 0·4 Grm. ungefähr, erlaubte eine weitere Reinigung nicht und gestattete nur wenige Versuche anzustellen. Von Kaliumhydratlösung wird es nicht gelöst und seine weingeistige Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt.

0·2715 Grm. Öl gaben 0·7043 Grm. CO_2 und 0·1708 Grm. H_2O und in 100 Theilen:

C.....70·38
H..... 6·99

Die Dampfdichte, mit dem von G. Goldschmiedt und Ciamician angegebenen Apparate ausgeführt, ergab die Zahl 4·40. Diese Resultate ergeben, dass die untersuchte Substanz nicht rein ist. Jedoch weisen ihr Verhalten gegen Kaliumhydratlösung, Eichenchlorid, wie ihr Siedepunkt und die erwähnten Zahlen der Analyse auf Dimethylbrenzkatechin hin, dessen Formel $C_6H_4(OCH_3)_2$ (Veratrol) verlangt

C.....69·58
H..... 7·24

und dessen Dampfdichte die Zahl 4·78 fordert.

Die geringe Quantität des nach dem Brenzkatechin überdestillirten Öles liess eine nähere Untersuchung nicht zu. Um über die Natur der beiden öligen Substanzen bestimmten Aufschluss

zu erhalten, wären weit grössere Quantitäten von Eichenrindenphlobaphen nöthig, über die ich momentan nicht verfügen kann.

200 Grm., der Rest des noch vorhandenen Phlobaphens, wurde über Zinkstaub destillirt, jedoch eine so geringe Menge (circa 0·2 Grm.) eines dunkelgefärbten, mit spärlichen Krystallen durchsetzten Öles erhalten, dass sie zur Darstellung reiner, einheitlicher Körper nicht im Entferntesten hinreichte.

Die Gerbsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Rohre erhitzt, lieferte ebenfalls kein entsprechendes Resultat.

Schliesslich wurden 15 Grm. Eichenrindengerbsäure mit der fünffachen Menge Kaliumhydrats geschmolzen. Die Schmelze lieferte nach Ansäuerung mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther u. s. f., 0·35 Grm. Protocatechusäure (Schmelzpunkt 198°, mit 10·42% Krystallwasser — berechnet 10·46% —), etwa 0·1 Grm. Brenzkatechin und Spuren von Phloroglucin (durch die Wiesner'sche Reaction und den süsslichen Geschmack erkannt), welches Resultat mit dem von Grabowski angeführten übereinstimmt. Es ist bemerkenswerth, dass die Eichenrindengerbsäure, wie das Kinoïn beim Erhitzen mit Schwefel- oder Salzsäure im Rohre Gallussäure und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure liefern. Stenhouse[1] erhielt nämlich nach dem Schmelzen des Kinogummi mit KOH Protocatechusäure.

Die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche weisen darauf hin, dass sich die Gerbsäure der Eichenrinde in vieler Beziehung ähnlich verhält, wie die untersuchten Gerbstoffe, Kinoïn, Catechin, Hopfengerbsäure und namentlich die charakteristische Eigenschaft dieser besitzt, durch Erhitzen auf 140°, sowie durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien, Wasser zu verlieren, wobei Anhydride entstehen, die durch die gewöhnlich angewendeten Spaltungsmethoden äusserst schwierig und zum geringsten Theil in ihre näheren Componenten zerfallen.

Die Constitution der Eichenrindengerbsäure betreffend, ist aus den erwähnten Versuchen als feststehend anzunehmen, dass sie durch die Einwirkung von Säuren im Rohre keine Phenole

---

[1] Annal. d. Chemie 177, 178.

und ausser der Gallussäure keine andere Säure liefert, und dass bei Anwendung von Salzsäure ein in geringer Menge ausströmendes mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas sich zeigt. Die Gallussäure muss daher hauptsächlich das Gerüste der Gerbsäure bilden, und berücksichtigt man die für die letztere aufgefundene Formel $C_{17}H_{16}O_9$, so ist es wohl möglich, dass in der Gerbsäure der Eichenrinde zwei Moleküle Gallussäure unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigt sind,

$$2(C_7H_6O_5) - H_2O = C_{14}H_{10}O_9,$$

in welchem Complexe noch drei Hydroxylwasserstoffe durch drei Methylgruppen substituirt wären. Welcher Art die Bindung der beiden constituirenden Moleküle sei, ob eine anhydridartige oder vielleicht eine ketonartige, das lässt sich vorderhand wohl nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen.

Endlich möchte ich noch erwähnen, dass das bemerkenswertheste Resultat meiner Untersuchung darin besteht, den Nachweis, die Eichenrindengerbsäure sei kein Glukosid, geliefert zu haben. Denn abgesehen von den, stets negative Ergebnisse zeigenden Versuchen, den zuckerartigen Körper irgendwie aufzufinden, beweisen schon die Analysen der verschiedenen Anhydride und ihre Formeln, dass die Abspaltung eines Kohlenhydrats unmöglich erfolgt sein konnte.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

IV. Verhalten des Knochenleims bei der trockenen Destillation.

Von Dr. **H. Weidel** und **G. L. Ciamician.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1880.)

Mit dem Nachweis,[1] dass die Nitrile der Fettsäuren, welche im animalischen Theer (Knochenöl) in so überwiegender Menge vorkommen, ihre Entstehung der Einwirkung von Ammoniak auf Fette bei hoher Temperatur verdanken, wurden die älteren Angaben[2] über die Producte der trockenen Destillation des Leims hinfällig, zumal diese als Zersetzungsproducte des Leims angesprochen wurden.

Ein erneuertes Studium dieses Processes gewann umsomehr an Interesse, da wir gelegentlich unserer Arbeit über die nicht basischen Bestandtheile des animalischen Theers die Beobachtung machten, dass aus fettfreiem Knochenleim (Gelatine)[3] hauptsächlich pyrrolartige Substanzen und Ammoniaksalze gebildet werden, nebenher aber auch constant ein prächtig krystallisirter Körper entsteht.

Wir haben seither unsere diesbezüglichen Versuche zum Abschlusse gebracht und können nunmehr diese vorläufige Mittheilung durch ein ausführliches Referat ergänzen.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1879, Octoberheft.

[2] Vergl. Gmelin, Handbuch d. Chem. Bd. VII, p. 2296 u. 2201.

[3] Es ist schwer, vollkommen fettfreien Leim im Handel aufzutreiben. Von den drei zu beziehenden Gelatinesorten sind in der Regel nur die beiden theuersten fettfrei.

Da die Ausbeute an flüchtigen Producten wesentlich vermehrt wird, wenn die Destillation mit nur kleinen Mengen Gelatine auf einmal ausgeführt wird, so verarbeiteten wir je circa 200 Gr. in einer eisernen, beiläufig $^3/_4$ Liter fassenden Retorte, welche mit einer langen, weiten, etwas geneigten Glasröhre verbunden war. Als Vorlage diente eine Woulf'sche Flasche, in deren zweitem Hals eine sehr lange Röhre senkrecht eingepasst war, die den Zweck hatte, die Kühlung zu vervollständigen. Die Retorte wurde ganz allmälig erhitzt, schliesslich die Temperatur bis zur dunkeln Rothgluth gesteigert.

Hiebei entweichen anfangs Dämpfe von Ammoniak, weiters beginnt eine wässerige, dann eine ölige Flüssigkeit, schliesslich eine braungelb gefärbte, dicke Masse zu destilliren, die theils im Retortenhalse, theils in dem obersten Theile der ersten Kühlröhre erstarrt. Während des Übergehens des öligen Productes entweichen auch massenhaft Dämpfe von kohlensaurem und Cyanammonium, die die Vorlage wie Röhre mit farblosen Krystallen überziehen. Während der ganzen Reactionsdauer entweicht auch ein Strom brennbarer Gase.

Nach beendeter Destillation behält man in der Retorte eine glänzende, aufgeblähte, stickstoffhältige Kohle zurück, die bei weitem die Hauptmenge der verarbeiteten Gelatine ausmacht.

Die erstarrte, weiche, braungelbe Masse, welche sich in der ersten Kühlröhre befindet, schliesst neben den genannten Ammonsalzen, kleine, glänzende, schon mit freiem Auge sichtbare Krystallblättchen einer neuen Verbindung *(A)* ein, die man am besten durch Digeriren mit kaltem Alkohol, in welchem sie so gut wie unlöslich ist, von dem in diesem löslichen Theere trennt. Diese Behandlung nimmt man zweckmässiger Weise mit jeder Röhre vor und verwendet stets denselben Alkohol.

Durch Filtration wird die braungelbe Lösung von den noch dunkel gefärbten Krystallen entfernt, welche nach dem Abpressen mit kaltem Wasser so lange gewaschen werden, als die ablaufende Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Die alkoholische Lösung wird nach dem Eindampfen mit dem in der Vorlage befindlichen öligen Antheil *(B)* vereint, welcher mittelst des Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit *(C)* getrennt wurde.

Die mit *(A)* bezeichnete Rohkrystallisation wird zunächst aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, wodurch die Verbindung, die wir nach ihrer Entstehungsart aus Leim

Pyrocoll

nennen wollen, nach dem Abkühlen etwas reiner erhalten wird. Die Substanz ist ausserordentlich schwierig von Verunreinigungen zu trennen; selbst durch zehnmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig konnten wir den Körper nur in goldgelben Blättchen erhalten, die keine übereinstimmenden Zahlen bei der Analyse lieferten. Das einzige Verfahren, welches das Pyrocoll verhältnissmässig rasch in reine Form brachte, bestand darin, dass wir die erste Rohkrystallisation im Kohlensäurestrom sublimirten. Das Sublimat löst man in einer grossen Menge Chloroform in der Siedehitze auf, kocht hierauf durch längere Zeit mit Thierkohle, filtrirt die nun schwach gelblich gefärbte Lösung und krystallisirt die nach dem Abdestilliren des Chloroforms sich ausscheidenden Krystalle zweimal aus Eisessig unter Zusatz von etwas Blutkohle um.

So gereinigt, stellt das Pyrocoll ein Haufwerk von grossen, dünnen, elastischen, fast farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen dar, die in Masse schwach eigelb gefärbt erscheinen. Die Verbindung ist in kaltem wie heissem Wasser ganz unlöslich, auch kalter Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig vermag nur Spuren des Körpers aufzulösen. Verhältnissmässig leicht ist das Pyrocoll nur in siedendem Chloroform, Alkohol, Xylol, besonders aber Eisessig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe ohne Farbenveränderung auf, durch den Zusatz von Wasser wird dasselbe wieder unverändert ausgefällt.

Beim Erhitzen verändert sich die Verbindung nicht, erst bei hoher Temperatur sublimirt sie ohne erst zu schmelzen. Der Schmelzpunkt kann nur in geschlossenen Röhrchen bestimmt werden, er liegt bei 268—269° (uncorr.).

Lässt man eine verdünnte Lösung des Pyrocolls in Eisessig während einiger Tage unter einer Glocke über Schwefelsäure eindunsten, so scheidet es sich in grösseren, breiten, gut ausgebildeten Krystallblättern aus, deren krystallographische Bestimmung wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Březina verdanken. Er theilt uns Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.
Elemente (in guter Näherung):

$$a : b : c = 2 \cdot 3602 : 1 : 0 \cdot 9485$$
$$\beta = 103° 56' \text{ (Fig. 2).}$$

Formen: a (100), c (001), m (110), d ($\bar{2}01$).

Fig. 1.

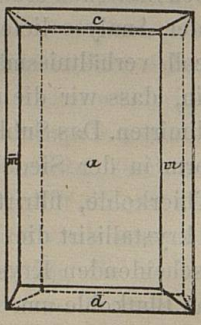
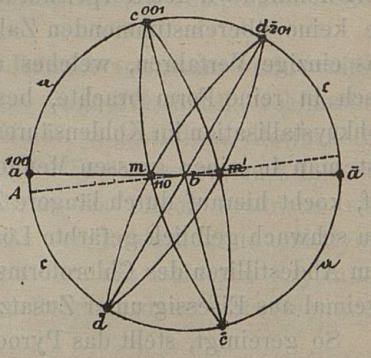


Fig. 2.



Habitus (Fig. 1) dünn tafelförmig nach a; als Begrenzung jederzeit d, und ein Flächenpaar m, häufig auch c und das andere Flächenpaar m. Ausgezeichneter Perlmutterglanz auf a. Winkel an guten Krystallen wenig schwankend, jedoch zu unregelmässig, um zwischen monoklin und triklin mit Sicherheit zu entscheiden.

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Grenzwerthe
$a\ c$	100.001	76° 4′	76°10′	2	76° 8′—76°12′
$\bar{a}\ d$	$\bar{1}00.\bar{2}01$	59 53	59 55	2	59 51—59 58
$a\ m$	100.110	66 25	66 25	4	66 15—66 34
$m\ m'$	110.$1\bar{1}0$	47 10	47 10	2	47 8—47 11
$c\ m$	001.110	84 28	84 21	2	84 13—84 29
$d\ m'$	$\bar{2}01.\bar{1}10$	78 25	78 22	7	77 41—78 53

Optische Orientirung: Auf a eine Axe nach unten ((7°7′))Na mit starker Dispersion (roth innen), und negativem Charakter; Axenebe die Symmetrieebene.

Das Pyrocoll ist stickstoffhältig und krystallisirt ohne Wasser. Es wurde für die Analyse bei 100° C. getrocknet und gab folgende Werthe:

I. 0·3281 Grm. Substanz gaben 0·7838 Grm. Kohlensäure und 0·0982 Grm. Wasser.

II. 0·2976 Grm. Substanz gaben 0·7008 Grm. Kohlensäure und 0·0883 Grm. Wasser.

III. 0·3013 Grm. Substanz gaben 0·7125 Grm. Kohlensäure und 0·0894 Grm. Wasser.

IV. 0·2333 Grm. Substanz gaben 30·6 CC. Stickstoff bei 15·5° C. und 749·3 Mm. Druck.

V. 0·2325 Grm. Substanz gaben 32·0 CC. Stickstoff bei 21·3° C. und 750·2 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C....	65·18	64·22	64·49	—	—
H....	3·32	3·29	3·31	—	—
N....	—	—	—	15·10	15·43

Aus diesen Zahlen berechnet sich die einfachste Formel, C_5H_3NO, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	64·52	64·63
H	3·22	3·30
N	15·05	15·27

Das Pyrocoll ist vollkommen indifferent, so dass eine Moleculargewichtsbestimmung aus salzartigen Verbindungen nicht ausgeführt werden konnte. Ebenso wenig lassen sich durch Einwirkung von Acetylchlorid, Jodmetyl, Essigsäureanhydrid etc. Wasserstoffe substituiren, diese Körper wirken selbst bei sehr hoher Temperatur auf das Pyrocoll nicht ein. Da dasselbe jedoch flüchtig ist, so versuchten wir nach dem bekannten Verfahren von V. Meyer eine Moleculargewichtsbestimmung in Schwefeldampf auszuführen. Die Zahlen, welche wir erhielten, sind:

	I.	II.
Angewandte Substanz.....	0·0373 Grm.	0·0385 Grm.
„ Legirung.....	361·3 „	290·5 „
Ausgeflossene „	124·1 „	121·0 „
Höhe der wirksamen Säule ...	35 Mm.	52 Mm.
Barometerstand.....	753·7 „	748 „

Diese Zahlen führen zu einer Dampfdichte, welche nur mit der für die doppelte Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ berechneten in Einklang zu bringen sind.

	I.	II.	Berechnet
D	6·1	6·3	6·44

Die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$, die sich aus der gefundenen Dampfdichte ergibt, schien uns im Widerspruche mit den später zu beschreibenden Reactionen des Pyrocolls zu stehen. Wir haben daher, um dem etwaigen Einwand, dass in diesem Falle eine abnorme Dampfdichte vorliege, zu begegnen, bei einer höheren Temperatur als die des siedenden Schwefels versucht, Molecular-gewichtsbestimmungen auszuführen; da jedoch unsere Verbindung hiebei wenigstens theilweise zersetzt wird, so haben wir Bestimmungen bei stark vermindertem Drucke, nach dem sehr empfehlenswerthen Verfahren, welches Sommaruga[1] bei der Molecular-gewichtsbestimmung des Indigos in Anwendung gebracht hat, ausgeführt, und gelangten mit dieser Methode zu sehr scharfen Zahlen.

Wir sind Herrn Professor v. Sommaruga nicht nur durch die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns seine Apparate zur Verfügung stellte, sondern auch für die thatsächliche Hilfe bei der Ausführung der Versuche zu grossem Danke verpflichtet.

Die erhaltenen Zahlen sind:

		I.	II.
Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons.....	$B =$	28·4388 Grm.	28·5186 Grm.
Temperatur während der Wägung.....	$t =$	18° C.	23·2° C.

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1878.

		I.	II.
Barometerstand während der Wägung.....	$h =$	764·4 Mm.	759·8 Mm.
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons.....	$B' =$	28·3094 Grm.	28·3892 Grm.
Temperatur während des Zuschmelzens.....	$t' =$	448·7° C.	448·4° C.
Barometerstand während des Zuschmelzens ...	$h' =$	69·1 Mm.	46·9 Mm.
Capacität des Ballons ..	$V =$	127·6 CC.	125·3 CC.
Volum des eingetretenen Quecksilbers	$V' =$	126·1 „	124·6 „
	$V - V' =$	1·5 „	0·7 „
Temperatur während dieser Bestimmung ..	$t'' =$	22·3° C.	24·2° C.
Druck auf die eingeschlossene Luftblase .	$h'' =$	764·1 Mm.	759·8 Mm.

Mit Hilfe der von Dumas[1] gegebenen 4 Gleichungen lässt sich aus diesen Daten die Dampfdichte berechnen zu:

I.	II.	Für $C_{10}H_6N_2O_2$
6·16	6·42	6·44

Die Resultate der nach den beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen der Moleculargrösse lassen unzweifelhaft erscheinen, dass das Pyrocoll die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ besitzt.

Der chemische Charakter dieses Körpers ist durch nachfolgende Reactionen bestimmt.

Einwirkung von Kalilauge.

Erhält man Pyrocoll mit einer mässig concentrirten Kalilauge durch einige Zeit im Sieden, so wird dasselbe allmälig gelöst, ohne dass Ammoniak gebildet würde. Die Lösung ist nahezu farblos und scheidet beim Erkalten die ursprüngliche Verbindung nicht wieder ab. Das Reactionsproduct gewinnt man durch öfteres Ausschütteln der, mit sehr verdünnter Schwefelsäure in der Kälte

[1] Kekule, Lehrbuch d. Chemie, I. Bd., p. 49.

sauer gemachten Flüssigkeit, mittelst Äther, welcher die entstandene Säure ziemlich leicht löst, und sie nach dem Abdunsten als weisse, an der Luft bald röthlich werdende Krystallmasse zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle kann sie sofort rein in Form kurzer Säulen erhalten werden, die beim Trocknen eine eigenthümlich metallisch graue Farbe annehmen.

Diese Eigenschaft ist besonders charakteristisch für die von Schwanert[1] entdeckte Carbopyrrolsäure, mit welcher das aus Pyrocoll gewonnene Zersetzungsproduct in jeder Beziehung identisch ist, und wir können die Beobachtungen dieses Forschers über diese Säure vollkommen bestätigen, wollen jedoch einige Verhältnisse, die über die Angaben Schwanert's hinausreichen, erwähnen.

Lässt man eine verdünnte Lösung der reinen Säure unter der Glocke einer Luftpumpe langsam verdampfen, so erhält man die Carbopyrrolsäure in grossen, farblosen, messbaren Krystallen, welche beim Trocknen ebenfalls, jedoch nur schwach grau werden. Die Säure schmilzt, wenn sie im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt wird unter theilweiser Zersetzung bei 191·5° C. Über die krystallographischen und optischen Verhältnisse, welche Herr Dr. Březina so freundlich war zu bestimmen, können wir Folgendes mittheilen.

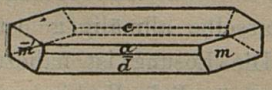
Krystallsystem: Monoklin.

Der treppenförmige Bau verhindert eine sichere Entscheidung über das System, das auch triklin, pseudomonoklin sein könnte.

Elemente: $a : b : c = 1 \cdot 499 : 1 : 1 \cdot 891$ $\beta = 112°50'$.

Formen: $a(100)$, $c(001)$, $d(\bar{2}01)$, $m(110)$.

Fig. 3.



Habitus: Flache Quersäulen, c dominirend, d etwas schmäler, m als Endigung der Säulen, a ganz untergeordnet (Fig. 3). Auf d herzförmige Zeichnung in Folge Treppenbildung, zuweilen auf m.

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

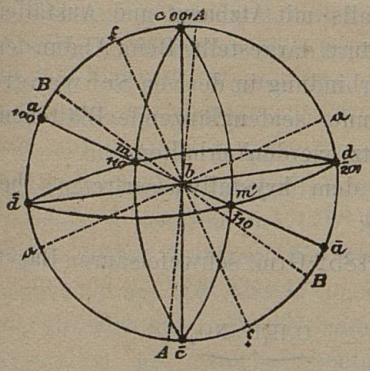
---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 116, 274.

Winkel:

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Grenzwerthe
$a\ m$	100.110	54° 6′	54° 2′	4	53°17′—54°39′
$m\ m'$	110.$\bar{1}$10	71 48	71 46	3	71 25 —71 57
$a\ c$	100.001	67 10	67 21	3	66 41 —68 13
$\bar{a}\ d$	$\bar{1}$00.$\bar{1}$01	32 0	31 52	3	31 23 —32 22
$c\ d$	001.$\bar{1}$01	80 50	80 50	7	80 13 —81 10
$c\ m$	001.110	76 51	76 51	12	76 22 —77 21
$d\ m'$	$\bar{1}$01.$\bar{1}$10	60 11	60 18	10	59 52 —60 54

Fig. 4.



Auf c beide Axen sichtbar, sehr starke, geneigte Dispersion, lebhaft gefärbte Axe (roth aussen), nach rückwärts ((7°22′))Na geneigt, matt gefärbte (roth aussen) nach vorne ((54°45′))Na. Positiv. Schema (Fig. 4): $(100)\,b\,c = 67°10 - ((23°42))Na$;

$\rho > v$; $((AB))Na = 62°7'$.

Unsere Säure war, so wie die Schwanert'sche, ohne Wasser krystallisirt; wir erhielten bei der Analyse der im Wasserstoffstrom bei 100° C. getrockneten Substanz folgende Zahlen:

I. 0·2998 Grm. Substanz gaben 0·5951 Grm. Kohlensäure und 0·1201 Grm. Wasser.

II. 0·2540 Grm. Substanz gaben 0·5025 Grm. Kohlensäure und 0·1060 Grm. Wasser.

III. 0·2228 Grm. Substanz gaben 24·6 CC. Stickstoff bei 14° C und 749·3 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_5H_5NO_2$
C....	54·12	53·95	—	54·05
H....	4·48	4·63	—	4·50
N....	—	—	12·80	12·61

Die Bildung der Carbopyrrolsäure aus dem Pyrocoll erfolgt ausserordentlich glatt, ohne dass nur Spuren von andern Producten gebildet würden. Besonders gut, und fast auf den ersten Schlag rein, wird die Säure, wenn man während der Einwirkung der Kalilauge einige Gramm Natriumamalgam einträgt.

Die Zersetzungsgleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2O_2}_{\text{Pyrocoll}} + 2KOH = \underbrace{2C_5H_4KNO_2}_{\text{Carbopyrrolsaures Kali}}$$

wird durch die Ausbeute an Säure vollkommen gerechtfertigt. Die Identität unserer Säure mit der Carbopyrrolsäure ging auch durch den Vergleich des Barytsalzes mit den hierüber vorliegenden Angaben Schwanert's hervor.

Das Salz haben wir ebenfalls mit Ätzbaryt und Ausfällen des Überschusses durch Kohlensäure dargestellt. Beim Abdunsten über Schwefelsäure wurde die Verbindung in der von Schwanert beobachteten Form (weisse, dünne, seidenglänzende Blättchen, welche von Wasser schwer benetzt werden) erhalten.

Eine Barytbestimmung in dem krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Salz ergab:

0·2844 Grm. Substanz gaben 0·1852 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_5H_4BaNO_2}$
Ba = 38·76	38·37

Carbopyrrolsaures Ammon haben wir durch Lösen der Säure in einem Überschusse von Ammoniak dargestellt. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure scheidet es sich in weissen Krystallkrusten ab, welche aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen, zugespitzten Prismen bestehen. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich leicht löslich, beim Liegen an der Luft nimmt das Salz eine gelbgraue Farbe an.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gab:

I. 0·2756 Grm. Substanz gaben 0·4740 Grm. Kohlensäure und 0·1564 Grm. Wasser.

II. 0·1993 Grm. Substanz gaben 38·5 CC. Stickstoff bei 18·7° C. und 753·6 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_4(NH_4)NO_2$
C....	46·90	—	46·87
H....	6·32	—	6·24
N....	—	22·02	21·87

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Die glatte Umsetzung des Pyrocolls zu Carbopyrrolsäure liess vermuthen, dass durch Einwirkung von Ammoniak das von Schwanert beschriebene Carbopyrrolamid entstehe. In der That bildet sich diese Verbindung, wenn man das Pyrocoll mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im zugeschlossenen Rohre durch einige Stunden auf 100° erhitzt.

Nach beendeter Einwirkung wird die lichtgelb gefärbte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Die rückbleibende, fast weisse Krystallmasse wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es scheidet sich das Amid nach dem Abkühlen bald in Form farbloser Tafeln ab, welche einen süssen Geschmack besitzen, bei 172° C. (uncorr.) schmelzen, kurz alle Eigenschaften besitzen, die Schwanert an dieser Verbindung beobachtet hat. Aus mässig concentrirten, alkoholischen Lösungen scheidet sich das Carbopyrrolamid in grossen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche ebenfalls durch Herrn Dr. Březina bestimmt wurden. Er schreibt: Tafelförmige Krystalle aus Wasser und ebenmässig ausgebildete aus Alkohol krystallisirt. Flächen krumm und gebrochen, Messungen wenig genau.

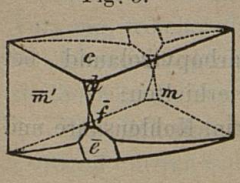
Krystallsystem: Monoklin (erste Näherung).

Elemente: $a : b : c = 1 \cdot 457 : 1 : 1 \cdot 909$

$\beta = 108°57'$ (Fig. 6).

Formen: $c(001)$, $m(110)$, $d(20\bar{1})$, $e(\bar{1}01)$, $g(\bar{3}01)$, $f(\bar{4}01)$ und einige unbestimmbare, gerundete Flächen zwischen c, $\bar{m}$ und e; Habitus: Krystalle aus Wasser flache Tafeln nach c, Begrenzung g und an der Stelle der Fläche (310) scharfe Kanten; Krystalle aus Alkohol dicktafelförmig nach c (Fig. 5), oder d, oder keilförmig durch Vorwalten von c und $\bar{d}$, oder $\bar{c}$ und d.

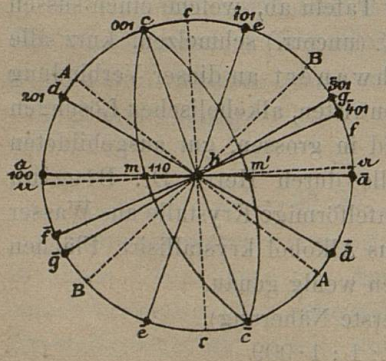
Fig. 5.



Winkel (für jede Fläche das Mittel der Positionen der Einzelbilder):

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Grenzwerthe
$m\,\overline{m}'$	110.1$\bar{1}$0	—	108° 3′	15	106° 7′—110°31′
—	100.001	71° 3′	—	—	—
$c\,d$	001.201	—	41 0	12	39 24 — 41 59
$c\,e$	001.$\bar{1}$01	38 11	38 46	4	38 29 — 39 2
$c\,g$	001.$\bar{3}$01	78 59	79 6	6	78 50 — 79 36
$c\,f$	001.$\bar{4}$01	86 34	87 1	4	86 26 — 87 49
$d\,e$	201.$\bar{1}$01	79 11	80 15	4	79 58 — 80 32
$d\,\overline{f}$	201.40$\bar{1}$	52 26	51 50	4	50 41 — 52 56
$e\,f$	$\bar{1}$01.$\bar{4}$01	48 23	48 49	2	48 47 — 48 51
$c\,m$	001.110	—	79 0	27	76 59 — 82 11
$d\,m$	201.110	59 26	59 34	14	57 6 — 60 53

Fig. 6.



Optische Orientirung: Auf c eine Axe mit starker Dispersion (roth aussen) nach vorne ((36°4′))Na, Charakter positiv; auf d dieselbe Axe (roth innen) nach rückwärts (circa ((10°))Na), Charakter negativ.

Positive Mittellinie (Mitte der Lemniscaten): Auf c ((22°29))Na nach rückwärts, somit Schema (Fig. 6).

$(100)\mathfrak{b}c = 71°3′ + ((22°49))\text{Na}; \rho > v$; $((AB))\text{Na} = 117°47′$.

Die starke Dispersion und den positiven Charakter derjenigen Mittellinie, wofür $\rho > v$, haben die drei untersuchten Verbindungen mit einander gemeinschaftlich.

Für die Analyse haben wir das Carbopyrrolamid bei 100° C. im Wasserstoffstrom getrocknet; wir erhielten:

I. 0·2093 Grm. Substanz gaben 0·6003 Grm. Kohlensäure und 0·1453 Grm. Wasser.

II. 0·1848 Grm. Substanz gaben 39·8 CC. Stickstoff bei 19·1° C. und 742·2 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_6N_2O$
C....	54·24	—	54·54
H....	5·34	—	5·45
N....	—	24·15	24·45

Die Bildung des Carbopyrrolamid aus dem Pyrocoll lässt sich durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2O_2}_{\text{Pyrocoll}} + 2NH_3 = \underbrace{2C_5H_6N_2O}_{\text{Carbopyrrolamid}}$$

ausdrücken.

Destillation über Zinkstaub.

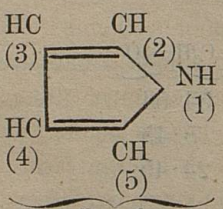
Erhitzt man ein Gemisch von Pyrocoll mit der 30—40fachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrom bis zur beginnenden Rothgluth, so wird der grösste Theil der Substanz unverändert wiedergewonnen, nebenbei aber wird ein chloroformartig riechendes Öl, welches alle Eigenschaften des Pyrrols hat, gebildet; leider war die Menge desselben so gering, dass eine Siedepunktsbestimmung und Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Was die Ausbeute an Pyrocoll aus Leim angeht, so erhalten wir aus 1 Kilo Gelatine bei sorgfältig geleiteter Destillation und Darstellung 5 Grm. reiner Substanz.

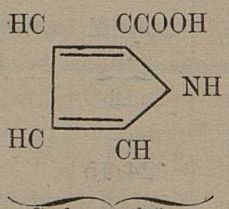
Die mitgetheilten Thatsachen erlauben mit Sicherheit, das Pyrocoll als einen Abkömmling des Pyrrols, respective der Carbopyrrolsäure anzusprechen. Die Bildung der Carbopyrrolsäure wäre, wenn das Molekül des Pyrocolls halb so gross wäre, ein Vorgang, welcher der Umwandlung eines lactidartigen Anhydrids in die zugehörige Säure (Isalin in Isalinsäure) an die Seite zu stellen wäre.

Die Reactionsverhältnisse zwischen Pyrrol, Carbopyrrolsäure Pyrocoll dürften wohl mit Zugrundelegung der von Baeyer für und

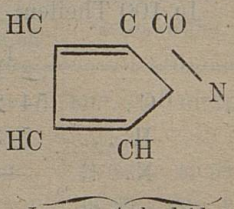
Pyrrol vorgeschlagenen Formel sich durch folgende Schemata ausdrücken lassen.



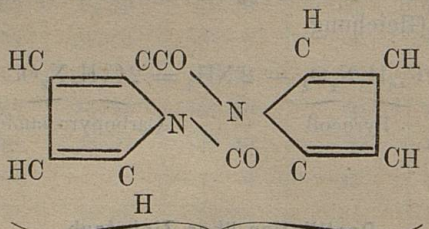
Pyrrol



Carbopyrolsäure



Inneres Anhydrid



Pyrocoll

In diesen Formeln ist die Stellung der COOH, beziehungsweise der CO-Gruppe zum Stickstoff willkürlich, da ja doch nach Baeyer's Formel zwei Mono-Carbopyrrolsäuren (1, 2) und (1, 3) zu gewärtigen sind, doch scheint es im hohen Grade wahrscheinlich, dass die COOH-Gruppe in der Schwanert'schen Säure, respective die CO-Gruppe im Pyrocoll dem Stickstoffe benachbart ist, da Baeyer kürzlich nachgewiesen hat, dass diese Stellung für die Bildung solcher inneren Anhydride nothwendig ist.

Versuche, das Pyrocoll, welches durch Verknüpfung zweier Moleküle eines inneren Anhydrids der Carbopyrrolsäure entstanden gedacht werden kann, künstlich aus der Carbopyrrolsäure durch Wasser entziehende Mittel herzustellen, schlugen leider fehl. Die Säure wird, da sie mit Säuren etc., wie Schwanert bereits angibt, unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrrolroth verwandelt wird, hiebei stets verharzt, ohne auch nur eine Spur des gewünschten Körpers zu bilden.

Untersuchung der öligen Producte *(B)*.

Der ölige Antheil *B* wurde zunächst, um basische Bestandtheile zu entfernen, mit ganz verdünnter (1 : 30) Salzsäure

geschüttelt, hierauf durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf in einen leichter flüchtigen Theil (α) und in einen schwieriger flüchtigen (β) getrennt.

Aus β, welches für sich destillirt wird, kann noch eine kleine Quantität Pyrocoll gewonnen werden. Weder α noch β enthalten Nitrile der Fettsäuren und geben beim Ausschütteln mit Kalilauge an dieselbe Spuren eines Körpers ab, der nach Abscheidung und Reinigung an seinen Reactionen als Phenol erkannt wurde. Nach der Behandlung mit Kalilauge wurde das zurückbleibende Öl getrocknet und systematisch fractionirt, wodurch aus α ein um 1300 C. und ein zwischen 140—150° C. siedender Theil gewonnen wurde. β konnte in die constant siedenden Fractionen 160 bis 170°, 180—190°, 200—210°, 220—230° und 250—265° getheilt werden.

Alle diese Theile zeigen ein dem Pyrrol ähnliches Verhalten, wesswegen zur Darstellung und Reinigung der Körper jeder mit Kalium behandelt wurde, eine Methode, die uns, wie wir seinerzeit mittheilten,[1] treffliche Dienste leistete.

Der um 130° siedende Antheil gab mit Kalium eine Verbindung, die nach dem Zerlegen mit Wasser ein Öl abschied, welches durch öfteres Umdestilliren und Fractioniren den Siedepunkt 127° C. besass, und an seinen Eigenschaften als Pyrrol erkannt wurde.

Eine Verbrennung bewies die Identität.

0·2622 Grm. Substanz gaben 0·6883 Grm. Kohlensäure und 0·1830 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_4H_5N
C....	71·59	71·64
H....	7·75	7·46

Nach dem eben beschriebenen Verfahren gelang es, aus dem Antheil 140—150 das bei 145° siedende Homopyrrol zu isoliren. Die Analyse desselben ergab:

0·2633 Grm. Substanz gaben 0·7125 Grm. Kohlensäure und 0·2087 Grm. Wasser.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1879.

In 100 Theilen:

		C_5H_7N
C	73·80	75·07
H	8·80	8 64

Die Fraction 160—170 lieferte das in unseren mehrfach citirten Abhandlungen beschriebene Dimethylpyrrol, was aus Siedepunkt, Eigenschaften und Analyse erkannt wurde.

0·2250 Grm. Substanz gaben 0·6237 Grm. Kohlensäure und 0·1955 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_6H_9N
C	75·55	75·78
H	9·60	9·48

Auf die höher siedenden Theile wirkt das Kalium nur schwierig mehr ein; durch anhaltendes Kochen mit dem Metall gelangt man jedoch auch zu festen, allerdings nicht krystallisirten Verbindungen, die nach dem Zerlegen und Fractioniren ölige Flüssigkeiten lieferten, welche durch Säuren ungleich schwieriger verharzt werden als Pyrrol. Im reinen Zustande sind sie farblos, färben sich jedoch am Licht und der Luft sehr rasch röthlich, schliesslich braun. Die Dämpfe färben einen mit HCl getränkten Holzspahn, ähnlich wie Pyrrol, roth, und geben wie dieses, auch mit Quecksilberchlorid Niederschläge.

Die Menge, welche uns von diesen Producten zur Verfügung stand, war so gering, dass an eine vollständige Trennung und Reinigung dieser überaus empfindlichen Körper nicht zu denken war. Die Siedepunkte, welche so gut es eben anging, ermittelt wurden, lagen um 186° C., 206—210° C., 225—230° C. und 255—260° C.

Die Analysen und Dampfdichtenbestimmungen machen die Formeln $C_7H_{11}N$, $C_8H_{13}N$, $C_9H_{15}N$ und $C_{10}H_{17}N$ wahrscheinlich, und könnten dieselben demnach vielleicht weitere Homologe des Pyrrols darstellen.

Zur Ermittlung ihrer Eigenschaften etc. müssten grössere Mengen derselben dargestellt werden, dann könnten auch durch systematisch durchgeführte Oxydationsversuche über deren Con-

stitution (Gattung, Stellung und Anzahl der Seitenketten) sichere Anhaltspunkte gewonnen werden.

Bei Darstellung der Pyrrole mit Kalium blieb immer ein kleiner Rest eines sich mit diesem Metall nicht verbindenden Öles. Wir haben dasselbe gesammelt, und erkannten es nach vollständigem Reinigen (Erhitzen mit Salzsäure etc.) als ein Gemisch von den Kohlenwasserstoffen, welche wir schon beschrieben haben (l. c.). An eine Trennung durch Fractioniren konnte der geringen Menge halber nicht gedacht werden. Die Gegenwart derselben beweist jedoch, dass das Vorkommen dieser im Knochenöl auf Rechnung der Zersetzung des Leimes zu setzen ist.

Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit *(C)*.

Das wässerige, stark alkalisch reagirende Destillat *C* wurde mit sehr verdünnter Salzsäure neutralisirt, hierauf mit gespanntem Wasserdampf destillirt (um das darin gelöste Pyrrol, welches mit *B* vereint wurde, zu gewinnen), schliesslich auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Hiebei färbte sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Pyrrol dunkel.

Die Mutterlauge von den zuerst erhaltenen Krystallen wurde wieder eingedampft, und zwar so lange, bis die ganze Masse zur Trockene gebracht war. Der Rückstand wurde mit den früheren Ausscheidungen vereint und wiederholt mit absolutem Alkohol in der Siedhitze extrahirt, um so die salzsauren Verbindungen der Basen von dem massenhaft gebildeten Salmiak zu trennen (aus 10 Kilo Gelatine erhielten wir circa 1 Kilo des letzteren). Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die wieder eingetrocknete Masse nochmals mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Es schieden sich dann aus demselben glänzende Blättchen eines Körpers ab, das als salzsaures Metylamin an seinen Eigenschaften erkannt wurde. Ein Platindoppelsalz, welches wir aus der Verbindung herstellten, gab einen Platingehalt, der mit dem für die Doppelverbindung des Metylamins vollkommen übereinstimmte.

0·3487 Grm. Substanz gaben 0·1461 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

		$CH_5N+HCl+ptCl_2$
Pt....	41·89	41·61

Die Lauge vom salzsauren Methylamin enthielt Basen, welche sich bei Zusatz von Kali ölig abschieden. Nach dem Trocknen der öligen Abscheidung konnte durch öfteres Fractioniren ein, zwischen 71—74° siedender Theil (fast $^5/_6$ der gesammten Menge) gewonnen werden. Zwischen 100—200° destillirte fast nichts, der Rest erst zwischen 210—225° C.

In dem Antheil 71—74° konnte eine Base vom Siedepunkt 72·4° isolirt werden, welche ein Platindoppelsalz lieferte, das einen Platingehalt ergab, welcher mit dem für das Platindoppelsalz des Butylamins berechneten vollkommen übereinstimmte.

0·5719 Grm. Substanz gaben 0·2032 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

		$C_4H_{11}N+HCl+ptCl_2$
Pt	35·53	35·35

Der Siedepunkt für das Butylamin[1] ist bei 76·5° C. angegeben. Trotz dieser kleinen Siedepunktsdifferenz glauben wir sagen zu können, dass die beiden Körper identisch sind.

Die Menge des bei 210—225° übergehenden, basischen Öles war so gering (circa 1 Grm.), und noch etwas durch pyrrolartige Substanzen verunreinigt, dass wir es unterlassen, dasselbe näher zu untersuchen.

Die Gesammtausbeute an flüssigen Basen aus 10 Kilo Gelatine war beiläufig 5 Grm., von welchen, wie schon bemerkt, die bei 72·4° siedende die Hauptmasse betrug. Sicher aber fanden sich in den basischen Producten Pyridin, Picolin etc. nicht vor. Die bei 210—225° übergehende Base könnte vielleicht Chinolin (238°) sein.

Pyrrol wurde bis zu den Arbeiten Malaguti's, Schwanert's u. A., als ein ausschliesslich aus thierischen Stoffen entstehendes Zersetzungsproduct betrachtet. Erst Schwanert erwies durch die Resultate seiner Untersuchungen die Beziehungen zwischen dem Ammonsalz der Schleimsäure, die als Oxydationsproduct gewisser Zuckerarten erhalten wird, dem Carbopyrrolamid, der Carbopyrrolsäure und dem Pyrrol.

---

[1] Kolbe, Lehrbuch der Chemie, III, 62.

Die Bildung von Pyrrol und Homologen desselben, von Pyrocoll aus dem Glutin scheint für einen gewissen Zusammenhang der Zucker mit den sogenannten Albuminoiden, als deren Hauptrepräsentant der Knochenleim betrachtet wird, zu sprechen.

Diese Zusammengehörigkeit hat Hunt[1] seinerzeit durch die Auffassung des Leims als amidartiges Derivat des Krümmelzuckers besonders betont, er hat jedoch für diese Auffassung niemals experimentelle Beweise erbracht.

Durch die Bildung des Pyrocolls bei der trockenen Destillation scheint auch das Glutin von den eigentlichen Proteïnsubstanzen scharf unterschieden zu sein, denn wir konnten bei gleicher Behandlungsweise von Albumin, Caseïn und Kleber, wohl Pyrrol und Homologe desselben entstehen sehen, niemals aber die Bildung von Pyrocoll, dieses constant auftretenden Zersetzungsproductes des Leims bei jenen wahrnehmen.

---

[1] Jahresber. für Chem. 1860. 566.

Die Änderung des Molekulargewichtes und das Molekularrefractionsvermögen.

Von Professor **J. V. Janovsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1880.)

In meiner letzten Arbeit über die chemischen Constanten[1] habe ich bemerkt, dass ich mir als nächstes Problem das Studium der sogenannten Änderung des Molekülgewichtes gestellt habe; die Versuche, welche ich in dieser Richtung unternommen, um den Einfluss der Aggregatsänderung auf die Molekulargewichtsänderung festzustellen und die noch lange nicht als abgeschlossen betrachtet werden dürfen, lege ich hier vor, um Andere zu ermuntern auf dem für unsere Wissenschaft wichtigem Gebiete, das noch eine terra incognita ist, Beobachtungen anzustellen.

Ehe ich auf die Frage eingehe, ob und inwieferne die Annahme einer Molekulargewichtsänderung beim Übergange aus einem in den anderen Aggregatzustand berechtigt ist, muss der Begriff des Moleküls, Molekülgewichtes und die Methode der Bestimmung des letzteren präcisirt werden, da nur folgende Betrachtungen einen reellen Werth haben, wenn der Begriff — der verschieden aufgefasst wird — auf eine zu controlirende Grundlage zurückgeführt wird. Es ist hier nicht der Ort eine geschichtliche Entwicklung des Molekülbegriffes zu geben, und kann dieselbe als bekannt[2] vorausgesetzt werden, doch mag die moderne Auffassung in folgender Definition präcisirt sein: „Das Molekül eines Elementes wie auch einer Verbindung ist eine Atomgruppe, in welcher jeweilig das der Verbindung, respective dem Elemente entsprechende Minimum der Atomenanzahl enthalten ist.

Über die absolute Molekülgrösse wurden von Maxwell[3] u. m. A. geistreiche Calcüle angestellt doch sind die Resultate bislang

[1] Sitzungsbericht d. k. Akademie, Jahrgang 1878, December.—Pogendorf Beiblätter u. a. m. O.

[2] Siehe Lothar Meyer Moderne Theorien, Alexander Naumann Handbuch, Wurtz Introduction etc., Rau Entwicklungsgeschichte.

[3] Loschmidt a. a. O.

hypothetische Werthe, die weder in der Molekularphysik, noch Molekularchemie Verwendung gefunden haben. So viel aber geht aus der Definition des Moleküls hervor, dass eine Änderung des absoluten Gewichtes desselben undenkbar ist.

Der Chemiker rechnet mit Molekülgewichten, die eine ganz andere Bedeutung haben. Das Molekülgewicht des Chemikers steht offenbar in einem Causalnexus mit dem absoluten Molekülgewicht, doch ist bislang die Beziehung noch so gut wie nicht bekannt, — Bekanntlich bezeichnen wir heute als Molekulargewicht die Dampfdichte eines Körpers, ausgedrückt durch die Dichte des Wasserstoffes. Der Begriff ist ein angenommener und folgt daraus unmittelbar, dass die Dichtezahlen und Molekülzahlen (Werthe) einander proportional sind. Man darf nicht vergessen, dass der erste Satz ein Axiom sei, dass also im Begriffe, Dichte und Molekülargewicht identisch sind, da ja das Molekülgewicht nichts anderes als die Dichte ist, welche aber auf eine andere Einheit (Wasserstoff) als die übliche (Luft) bezogen wird. Es folgt aber nicht unmittelbar aus der Oben gemachten Annahme der Satz, dass die Volume zweier Gase, insoferne dieselben unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur sich befinden, eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, es ist dies vorläufig eine von dem obigen Satze unabhängige Hypothese, die aus dem Gay Lussac-Mariotte'schen Gesetze abgeleitet ist.

Die Hypothese, die sehr glücklich von Avogadro (und Ampère) gewählt wurde ist nicht unumgänglich nothwendig, so lange nicht andere Facta als das analoge Verhalten der Gase bei der Druck- und Temperatursänderung damit erklärt werden sollen. Eine einfache Überlegung zeigt, dass das verschiedene Molekulargewicht der Gase (beziehungsweise Dämpfe) abgeleitet werden kann von der Annahme: dass zwei gleiche Volume von Gasen, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen, eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, deren absolutes Gewicht verschieden ist, und zweitens, dass sie unter gleichen Umständen eine ungleiche Anzahl von Molekülen enthalten, deren absolutes Gewicht gleich ist. Der Totaleffect wird gleich bleiben.

Aus der Formel $pv = n \cdot mc^2$, wobei n die Anzahl der Moleküle bedeutet, lässt sich sowohl die Annahme 1 und 2 folgern, denn für ein anderes Gas ergibt sich allgemein

$$p_1 v_1 = n_1 . m_1 c_1^2$$

somit $\frac{pv}{p_1 v_1} = \frac{n}{n_1} \cdot \frac{m . c^2}{m_1 c_1^2}$ und vorausgesetzt dass $\begin{matrix} p = p_1 \\ v = v_1 \end{matrix}$

ist $$nmc^2 = n_1 m_1 c_1^2.$$

Die Avogadro'sche Hypothese nimmt $n = n_1$ an, jedoch sind beide Annahmen möglich. Ist das $n = n_1$, so muss die Masse variiren, um dieselbe Arbeit zu leisten; ist aber die Masse gleich, so müssen natürlich die Anzahl der Moleküle ungleich sein.

Das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz $pv = RT$ gilt streng genommen nur für ein und dasselbe Gas bei veränderlichen Werthen p, v und T, und drückt die Bedingungsgleichung der Ausdehnung bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur aus.

Das R ist eine von der Qualität des Gases (Dampfes) abhängige Constante und bekanntlich $= \alpha . p_0 v_0$ wobei α den Ausdehnungscoëfficient, p_0 den Druck auf die Flächeneinheit, v_0 das specifische Volumen (Reciproke des spec. Gewichtes) bedeutet.

Für ein und dasselbe Gas gilt natürlich, wenn $p = p_1$ ist für Temperatursintervalle die nicht zu gross sind und für Temperaturen, die weit vom Condensationspunkte entfernt sind, die Gleichung $\frac{v}{v_1} = \frac{T}{T_1}$. Die Volume sind den absoluten Temperaturen direct proportional. Für zwei Gase ist zu berücksichtigen, das α nicht gleich ist, wenngleich der Ausdehnungscoëfficient nahezu gleich ist.

Bei der Berechnung der Dampfdichten benützt der Chemiker für alle Gase den Ausdehnungscoëfficienten der Luft und setzt den Ausdehnungscoëfficienten des Dampfes dem der Luft gleich.

Bekanntlich gebrauchen wir zur Reduktion der Gase bei der Dampfdichtebestimmung die Formel:

$$v_0 = \frac{v_t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b - k}{760}$$

sowohl für Luft wie für das andere Gas bez. Dampf. Die Dämpfe folgen aber nur dem Mariotte'schen Gesetze, wenn sie weit vom Condensationspunke entfernt sind. Wie weit die Untersuchung gehen soll ist sehr problematisch, da z. B. der Schwefel eine constante Dichte erst bei 600° über dem Siedepunkte gibt, die Essig-

säure bei circa 100° über dem Siedepunkte, während Benzol schon bei 35° über dem Siedepunkte constante Werthe zeigt. — Aus Allem geht hervor, dass die Molekülgewichtsbestimmung immerhin eine hypothetische ist, denn ich habe mich bei Kohlenwasserstoffen der Benzolgruppe überzeugt, dass der Ausdehnungscoëfficient der Dämpfe wesentlich variirt.

In Praxi gestaltet sich das Resultat günstiger, weil es sich dem Chemiker bei seinen Molekülbestimmungen nicht um genaue Werthe handelt, sondern um das Minimum des Molekülwerthes, welches letztere analytisch genau dann festgestellt wird. Doch wollte ich darauf aufmerksam machen, dass die Methode selbst einen Fehler in sich trägt, der sich nur begeben würde, wenn das Verhalten der Dämpfe bezüglich ihres Ausdehnungscoëfficienten genauer studirt werden möchte. Meine Versuche, die sich vorläufig auf wenige aromatische Kohlenwasserstoffe beziehen, gedenke ich später, bis sie vollständiger sind, zu publiciren.

Neuere Untersuchungen von Regnault u. m. A. haben dargethan, dass der Ausdehnungscoëfficient der Gase auch nicht gleich ist (z. B. für Luft = 0·003665, Cyan = 0·003877) und wurden überhaupt Ausnahmen vom Gay-Lussac'schen Gesetze beobachtet, welche doch berücksichtigt werden müssen, wenn es sich um gesetzmässige Beobachtungen handelt.

Unsere Molekülgewichtsbestimmung aus der Dichte der Gase (Dämpfe) basirt auf der empyrisch gefundenen Thatsache, dass das Molekülvolumen der gasförmigen Stoffe nahezu gleich ist. Ich bediene mich des Wortes Molekülvolumen anstatt specifisches Volumen, wie in chemischen Büchern zu finden, weil das specifische Volumen des Physikers eine andere Bedeutung hat. Kopp versteht unter Molekülvolumen (specifische Volumen) den Raum, den das Molekül einnimmt und ist der Begriff dem Begriffe des specifischen Volumens $\left(\frac{1}{d}\right)$ analog abgeleitet. Dividiren wir das Molekülgewicht durch die Dichte im Gaszustande, so erhalten wir eine Constante, so dass $\frac{M}{D}$ = Const. oder aber M = Const. D. — Diese Constante ist = 28·87. Da wir unter Molekülgewicht die Dichte bezogen auf Wasserstoff = 2 verstehen, so ist selbstverständlich,

wenn δ die Dichte des Wasserstoffes (Luft = 1) bedeutet: $M = \frac{2}{\delta} . D.$ — Der Werth $2 : \delta$ ist aber gleich 28·87 [1]

Da nun als Basis der Molekülbestimmung übereinkunftsgemäss ein bestimmter Raum angenommen und als Molekülgewicht die dem Raume entsprechende Gewichtsmenge eines gasförmigen Körpers bezeichnet wird (gleichgültig ob wirklich eine gleiche Anzahl von Molekülen den Raum erfüllt), so liesse sich auch für flüssige Körper ein derartiges Molekülvolumen annehmen, das als Grundlage der Molekülbestimmung flüssiger Substanzen dienen könnte. Dabei stösst man aber auf erhebliche Schwierigkeiten. H. Kopp hat durch seine mühevollen und genauen Arbeiten dargethan, dass auch die Molekülvolume flüssiger Körper unter einander in einem bestimmten gesetzmässigen Zusammenhange stehen, dass aber dieser Zusammenhang nur dann hervortritt, wenn die Flüssigkeiten unter gleichen Umständen, z. B. gleicher Spannkraft (also nahe dem Siedepunkte), verglichen werden.—Interessant ist, dass auch metamere Substanzen ähnliche oder nahezu gleiche Molekülvolume zeigen; auch für feste Körper wurden sehr zahlreiche Bestimmungen gemacht und auch bei ihnen eine Regelmässigkeit der Molekülvolume beobachtet.

Bei meinen Versuchen bin ich vom wahren Ausdehnungscoëfficienten ausgegangen und habe ebenfalls, so weit die Versuche gediehen sind, eine Regelmässigkeit der Molekülvolume metamerer Substanzen beobachtet, jedoch bei wirklichen Isomerien konnte ich dasselbe nicht wahrnehmen.[2] Der Weg zur Bestimmung des Molekülgewichtes fester und flüssiger Körper ist ein umständlicher und kann aus dem zerstreuten Materiale bisher kein entschiedenes Resultat gefolgert werden. Die Beziehung des Molekülvolumens

---

[1] Kopp hat die Beobachtung mit den alten Aequivalentgewichten $H = 1$, $O = 8$ gemacht und fand derselbe für O, S, P u. A. das Molekülvolumen, das er specifisches Volumen, auch relative Raumerfüllung nennt, die Zahl 7·22 für H, N, Cl u. m. die Zahl 14·44 — für HCl, NH_3 etc. = 28·88 und man ist übereingekommen, den durch 28·87 ausgedrückten Raum als constant zu nehmen und corrigirte dann die anderen Zahlen als $H = 2$, $O = 32$.

[2] Ich behalte mir vor, später die Methode und Resultate ausführlich anzugeben.

fester, gasförmiger und flüssiger Körper lässt sich, wie meine Versuche gezeigt haben, aus der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung

$$\frac{r}{u} = AT\frac{dp}{dt} \text{ wobei } u = s - \sigma$$

die Differenz der specifischen Volume $\left(\frac{1}{d}\right)$ des höheren und niederen Aggregatzustandes bedeutet, bestimmen; die Gleichung gilt sowohl für den Übergang aus dem festen in den flüssigen, wie auch aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand.

Da nun das Molekülgewicht $M = k.D$, wobei D die Dichte bezogen auf Luft,

ferner aus $d = a.D$, wobei a eine Constante, d das specifische Gewicht, die Dichte $D = \frac{d}{a}$,

also mit Berücksichtigung, dass k und a Constante, ist das Molekülgewicht $M = b.d$ $\left(\text{wobei } b = \frac{k}{a}\right)$.

Aus obiger Gleichung folgt

$$s - \sigma = \frac{r}{AT\frac{dp}{dt}} \quad \left(s = \frac{1}{d}\ \sigma = \frac{1}{\delta}\right) \quad \frac{1}{d} - \frac{1}{\delta} = \frac{r}{AT\frac{dp}{dt}}$$

beziehungsweise, wenn wir $\frac{1}{b} = \beta$ setzen und $\frac{1}{b_1} = \beta_1$ (die Constante für den höheren Zustand) so ist:

$$\frac{1}{\beta m} - \frac{1}{\beta_1 m_1} = \frac{r}{AT\frac{dp}{dt}},$$

woraus sich unter der Annahme, dass m das Molekülgewicht für den gasförmigen (weil s das specifische Volumen des Gases), — m_1 für den höheren Aggregatzustand gilt, — m_1 berechnen lässt.

Die Bestimmung ist natürlich von dem wahren Ausdehnungscoëfficienten abhängig und desshalb will ich dieselbe in einer nächsten Arbeit, bis mehr Materiale gesammelt sein wird, ausführlicher besprechen.

Obige Formel ist allgemein giltig und erlaubt auch die gesetzmässigen Beziehungen der Körper beim Übergang

aus dem festen in den flüssigen Zustand zu bestimmen. Dieser Weg ist insoferne umständlich, weil die Werthe $AT\frac{dp}{dt}$ experimentell genau zuerst bestimmt werden müssen. Ich glaube aber in der Molekülarfraction einen bequemeren Weg gefunden zu haben, nicht nur die jeweiligen Aggregatsbeziehungen, sondern auch die Atomverkettung zu bestimmen, und so die Schwierigkeiten und Fehlerquellen zu umgehen, die obige Methode in sich schliesst.

Das Refractionsvermögen der Verbindungen.

Die Arbeiten von Gladstone[1] und Dale sowie auch namentlich Landolt[2] haben eine gesetzmässige Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem Refractionsvermögen einer Substanz festgestellt. Die Arbeiten muss ich hier als bekannt voraussetzen, und begnüge mich nur die Resultate, insoferne sie auf meine Arbeit Bezug haben, anzuführen.

Das erste Gesetz, welches diese Forscher aufstellten, drückt aus, dass das specifische Brechungsvermögen einer flüssigen Substanz gleich ist der Summe der integrirenden Bestandtheile.

$$P.\frac{N-1}{D} = p_{,}\frac{n_{,}-1}{d_{,}} + p_{,,}\frac{n_{,,}-1}{d_{,,}} + \ldots . p_m\frac{n_m-1}{d_m}$$

und, wenn zu dem Molekülgewichte einer Substanz übergegangen wird, und diese Substanz $xA_{,}+yA_{,,}+\ldots .$ Atome im Moleküle enthält, die Gleichung in

$$M.\frac{N-1}{D} = xA_{,}\frac{n_{,}-1}{d_{,}} + yA_{,,}\frac{n_{,,}-1}{d_{,,}} + \ldots . zA_m\frac{n_m-1}{d_m}$$

übergeht, wobei der von Wüllner vorgeschlagene Werth $\frac{n-1}{d}$ (und nicht der früher übliche $\frac{n^2-1}{d}$) das specifische Brechungsvermögen, M das Molekülgewicht, $A_{,}$, $A_{,,}$ u. s. w. die Atomgewichte x, y . . . die Anzahl der Atome repräsentiren. Landolt kam ferner zu dem Schlusse, dass metamere Substanzen (früher auch isomer bezeichnet) ein fast gleiches specifisches Brechungsvermögen besitzen, dass ferner in den homologen Reihen die Brechungs-

[1] Rep. 36, brit. Assoc.

[2] Poggendorf 122, p. 145 u. ff.

indices zunehmen, dass aber der Unterschied bei CH_2 um so kleiner werden, je höher der C gehalten ist, dass auch bei Polymeren das specifische Brechungsvermögen wächst, und ferner bestimmte er das Refractionsäquivalent der Atome für C = 4·95 — 5·4 für H. 1·06 — 1·33 für O = 2·45 — 3·24 für die Paraffinreihe aber C = 5, H = 1·3 O = 3·0.

Schon Gladstone[1] bemerkte, dass aromatische Verbindungen wie auch ihre Derivate und verwandte Stoffe ein von Paraffinen verschiedenes molekülares Brechungsvermögen

$$\left(m.\frac{n-1}{d}\right)$$

besitzen. Wüllner hat übrigens durch gründliche Arbeiten bewiesen, dass die Annahme, der Brechungsindex wachse paralell mit der Dichte, nur annähernd richtig wäre, aber dass jedenfalls die Abweichungen unbedeutend wären und keinen wesentlichen Einfluss auf das Gesammtresultat ausübten.

Die ausführlichsten Untersuchungen verdanken wir jedenfalls Landolt, der jene Werthe für den aus der von Cauchy aufgestellten Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots.$$

also für den, von der Dispersion unabhängigen Theil des Spectrums berechnet. Da auch bei gasförmigen wie bei festen Körpern sich der Brechungsexponent leicht bestimmen lässt, ja bei festen Körpern ausführliche Arbeiten von A. Schrauf u. A. vorliegen[2], so erscheint dieser Weg, den ich mir als Aufgabe gestellt, zur Beziehung der Molekülgewichte fester und flüssiger Körper zu gelangen, einfacher. Vor Allem aber handelt es sich um genaue Versuche, welche als Grundlage dienen sollen und die wegen der oben erwähnten Beobachtung Wüllner's unter gleichen Umständen gemacht sein müssen. Bei meinen Untersuchungen habe ich, wie ich später noch ausführlicher darlegen werde, gleiche Temperatur beobachtet, und bin von dem Brechungsindex der Linie *D* (Na) ausgegangen.

---

[1] S. Chem. Soc. [2] 8, 101 u. ff.

[2] Ber. d. k. Akademie. Bd. 52, 176.

Die im Anfange angeführte Formel erscheint nach allen Beobachtungen, die Gladstone, Dale u. A. gemacht und die ich wiederholte, nicht zulässig, da die Refractionsäquivalente der Elemente nicht unter allen Umständen gleich gefunden wurden. A priori ist es auch nicht wahrscheinlich, dass ein Element in Verbindung mit anderen, da es ja viele Eigenschaften (Dichte etc.) wechselt, einen von der Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome und von der Gruppirung derselben, unabhängigen Werth beibehalten sollte. Namentlich die optischen Eigenschaften der Isomerien (Weinsäuren, Terpentinöle, Amylalkohole etc.) sind verschieden, daher kann der Refractionsexponent nicht gleich sein. Von dieser Voraussetzung geleitet habe ich vorerst Versuche über Isomere verschiedener Reihen angestellt und kam zu dem Resultate, dass Isomere keinen gleichen Brechungsexponenten besitzen, somit auch die Grösse $\frac{n-1}{d}$ variirt. So zeigt z. B. der Brechungsexponent für die Linie *D*

Buttersäure	=1·40220	Isobuttersäure	=1·39670	t=15·5° C.
Ortho Chlortoluol	1·52900	Benzylchlorid	1·53890	t=17·2° C.
Cumol	1·49733	Mesitylen	1·49450	t=16·0° C.
Äthylbenzol	1·49780	Xylol (para)	1·4927	

Die oben angeführten Resultate beweisen, da sie aus verschiedenen Reihen herausgenommen sind, dass das Gesetz:

$$M\frac{n-1}{D} = xA_1\frac{n_1-1}{d_1} + yA_2\frac{n_2-1}{d_2} + \ldots.$$

nicht allgemein anwendbar ist, weil ja das Molekülgewicht aus der empyrischen Zusammensetzung abgeleitet und offenbar für isomere dasselbe Resultat herauskommen muss. Ich aber bin durch meine Versuche zu dem Schlusse gekommen, dass die Atomverkettung einen wesentlichen Einfluss auf den Brechungsindex ausübt und wenn meine Arbeit auch vielleicht nicht zu dem gewünschten Erfolge führen sollte, welchen ich zuerst als Problem gestellt, nämlich zu dem, dass sie eine Bestimmung des Molekülgewichtes fester und flüssiger Körper, unabhängig von den anderen Methoden, ermöglicht, so wird sie wenigstens zu den

thatsächlichsten Beziehungen der Formel zum Brechungsvermögen führen. — Ob metamere Substanzen einen gleichen Brechungsindex besitzen oder nicht, habe ich noch nicht untersucht. — Die Autorität Landolt's und Gladstone's bürgt aber für genaue und sichere Resultate, so dass es höchst wahrscheinlich erscheint. Aber die Metamere ist durch eine ganz andere Lagerung der Atome als die wirkliche Isomere bedingt. Metamere Substanzen haben doch gleiche oder sehr analoge Reste. Es ist klar, dass zwei Körper von der Formel[1]

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COO.CH_3-CH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2-COO.CH_3 \end{array}$$

also essigsaures Äthyl und propionsaures Methyl, gleiche oder nahezu gleiche Brechungsindices haben, während der Index der Buttersäuren

$$a) \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CH-COOH \quad \text{und} \quad b) \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

verschieden ist, denn in den ersten Formeln sind je zwei Gruppen CH_3 und CH_2 und eine Gruppe COO, in den letzten sind aber in *a)* (Isobuttersäure) $2CH_3$ und eine CH Gruppe, die in der zweiten Formel nicht vorkommen. Die zukünftigen Theorien mögen andere, vielleicht bessere Formeln finden, aber jedenfalls wird immer eine verschiedene Gruppirung der Atomgruppen das Fundament sein. Und desshalb, weil physikalische Beobachtungen unumstösslich sind (sofern die Methode eine genügende), muss es unser Streben sein, die Formelbestimmung auf jene zurückzuführen.

Da aus dem oben Angeführten eine systematische Untersuchung vor Allem nöthig erscheint, habe ich dieselbe begonnen und gebe im Folgenden kurz die bislang von mir gewonnenen Resultate der Beobachtung.

Vorerst ist zu bemerken, dass ich die Versuche sowohl mit einem Steinheil'schen wie Abbé'schen Refractometer

---

[1] Von Isomeren liegen noch keine systematischen Versuche vor. Was früher als Isomerien gegolten, haben wir später als Metamerien erkannt, und dahin sind die früheren Worte Gladstone's und Landolt's u. A. zu übersetzen. — Ihre Versuche sind ja doch mit Metameren angestellt worden.

wiederholte und gefunden habe, dass bei sonst gleicher Geschicklichkeit der Beobachtung das letzte dem ersten nicht untersteht, sondern in den fünf Decimalen (mit Benützung eines Nonius) die Methoden übereinstimmen, da nun das Abé'sche Refractometer auf totaler Reflexion basirt (Wolaston's Methode), da jeder der es gebraucht hat sich überzeugt haben wird, dass die Erkennung des richtigen Punktes bequemer und sicherer ist als bei den älteren Refractometern, da endlich die Dispersion sehr genau bestimmt werden kann und auch bei der neuen Einrichtung die Beobachtung des Brechungsexponenten fester Körper[1] möglich ist, habe ich nur letztere Beobachtungen hier angeführt.

Mein Instrument ist ein grosses Refractometer, von Zeiss in Jena bezogen, von vorzüglicher Qualität, dessen Constanten, die ich selbst nachgemessen habe, sich ergeben zu:
$w = 62° 0'$ der brechende Winkel des Doppelprismas,
$v = 1{\cdot}7179$ der Brechungsexponent des Doppelprismas,
$\delta v = v_F - v_D = 0{\cdot}01772$ Dispersion des Doppelprismas,
$2k = 198{\cdot}1 = 0{\cdot}0576$. k ist die Dispersion eines Compensatorsprismas. Eine Beschreibung des Instrumentes kann ich als bekannt voraussetzen, da ja seit sechs Jahren die grossen Apparate im Gebrauche sind.

Die Beobachtungen beziehen sich auf die gelbe Natriumlinie D bei vollkommen durch den Compensator erzeugter Achromasie, die Zahlen sind das Mittel, welches bei zwei Einstellungen erhalten wird: einmal wenn man mit dem Compensator aus Roth ins farblose, und das zweitemal wenn man aus Blau in die farblose Grenze übergeht. — Bei meinen Versuchen wurde auch die Dispersion bestimmt und ebenfalls Regelmässigkeiten darin beobachtet.

Die Materialien wurden entweder elementaranalytisch bestimmt, oder auch durch Siedepunktsbestimmungen und Synthesen derselben die Reinheit constatirt. Es ist selbstverständlich, dass ganz reine Substanzen verwendet werden müssen; bei einzelnen mögen dann noch besondere Bemerkungen eine Aufklärung über die Darstellung geben. (Wasser = 1·3330)

---

[1] Die Details s. Abé Neuere Apparate zur Berechnung des ... Jena, p..... und v. Waltenhofen Lotos, Jahrgang 1875 — u. a. a. O.

I. Untersuchung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

	n_d	$t = 17°$ C.	Sp	$b = 712{\cdot}5^{mm}$
Benzol	1·50300	„	78·0° C.	„
Toluol	1·49750	„	103·2	„
Xylol	1·49275	„	130·5	„
Mesitylen	1·4945	„	155·3	„
Methylbenzol	1·4978	„	126·5	„
Pseudocumol	1·5006	„	150·7	„
Cymol	1·4915	„	165·2	„
Styrol	1·5375	„	—	„

Schon aus der angeführten Reihe ist ersichtlich, dass eine einfache Beziehung zwischen den Grössen $\frac{n-1}{d}$ nicht stattfinden kann. Die methylirten Benzole folgen einem anderen Gesetz als die, in welche andere Gruppen eingeführt sind; ausserdem ist es durch noch später anzuführende Beobachtungen ausser Zweifel, dass die Stellung im Kerne einen Einfluss übt, und werden wir somit vor Allem bei Isomeren interne Isomeren von den externen wesentlich zu unterscheiden haben.

Die angeführte erste Versuchsreihe ist mit, von mir selbst möglichst gereinigten, aus Steinkohlenöl dargestellten Präparaten erzeugt, mit Ausnahme natürlich des Äthylbenzols, Mesitylens und Cymols. — Das Benzol wurde aus Krystallbenzol durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, bis ein Product von 80·55° C. Sp. bei 742^{mm} erhalten wurde. — Das Toluol ist ebenfalls auch aus reinstem Toluol dargestellt. Ich habe sowohl das Benzol als Toluol verglichen mit dem von mir aus benzoesaurem Calcium, und Tolubalsam dargestellten, und sehr geringe Differenzen gefunden. Da ich der Controle halber jetzt in meinem Laboratorium synthetisch durch Einführung der Methylgruppen (beziehungsweise Äthyl etc.) darstellen lasse, da bei solchen Untersuchungen nie der Chemiker sich auf andere verlassen darf, so werde ich bald in der Lage sein, die Zahlen für absolut reine Substanzen zu corrigiren. Die Differenz ist nicht bedeutend. Für C_6H_6 (künstlich aus Benzoesäure Ca), ist $n = 1{\cdot}50453$, für das aus Steinkohlentheeröl $n = 1{\cdot}50450$ bei 15° C., für Toluol aus Tolubalsam $n = 1{\cdot}4985$, für Toluol aus Steinkohlentheeröl 1·49852.

Das Xylol war möglichst reines Paraxylol des Handels, welches durch Umkrystallisiren bei niedriger Temperatur gereinigt wurde (mit verdünnter Salpetersäure liefert es Paratoluylsäure). — Jedenfalls ist gerade wegen des Xylols die Synthese mit JCH_3 abzuwarten, da diese gewiss beruhigender ist und eine Identificirung mit den aus Xylylsäure und Parabromtoluol darzustellenden Präparaten erlaubt. — Das Mesitylen wurde durch Condensation aus Dimethylketon erhalten, das Äthylenbenzol durch Synthese mit Jodäthyl, das Cumol durch fractionirte Destillation aus käuflichem Cumol, das Cymol aus Campher mit Phosphorpentasulfid, endlich das Styrol (Äthenylbenzol) erhielt ich als Nebenproduct bei der Zimmtsäuredarstellung aus Storax liquid.; da ich wenig hatte, konnte keine Siedepunktsbestimmung gemacht werden.[1]

Um den Einfluss der Temperatur auf die Abnahme des Brechungsindex zu studiren, mag die folgende Beobachtungsreihe dienen:

	6·5° C.	8°	15°	16°	17°	18°	21°
Benzol . .	1·5103	1·5100	1·5045	1·5034	1·50300	—	1·49900
Toluol . . .	—	—	1·4985	1·4978	1·4975	—	1·4934

auch für die höheren Glieder ergibt sich eine Differenz.

Da für unsere nächsten Betrachtungen die Dichte auch in Betracht kommt, so hielt ich es für nöthig, die Dichteangaben zu controliren, und wurden alle Dichtbestimmungen der Kohlenwasserstoffe mit einem Pyknometer unter Beobachtung der Cautelen in einem möglichst gleich temperirten Locale ausgeführt. Dasselbe gilt von den Beobachtungen der Brechungsexponenten bei verschiedener Temperatur, nur wurden da verschiedene Locale benützt, z. B. für die niedrigen Temperaturen das gegen Norden gelegene Gaszimmer, das durch 5—6 Stunden eine ziemlich egale Temperatur von 6 — 6·5° besass, und wurden sowohl die Präparate als der Apparat durch 2 Stunden darinnen gelassen, bis ich annehmen konnte, dass die Temperatur ganz gleich wäre.

Die Dichten bei 15·0—16° C. ergeben sich zu:

---

[1] Die Siedepunktsbestimmungen sind corrigirt. — Der Barometerstand ist unmittelbar in dem Raume gemessen worden.

Benzol	0·8872	15·0° C. (reinst aus (Benzols. Ca)
Toluol	0·8714	15·5 „ „ (Tolubalsam)
Xylol	0·8620	15·5 „
Mesitylen	0·8412	16·0 „ „ (Aceton)
Äthylenbenzol	0·8710	16·0 „ „ (synthetisch)
Pseudocumol	0·8866	
Cymol	0·8672	

Um schliesslich die Abnahme der Dichte approximativ zu bestimmen (genaue Angaben behalte ich mir vorläufig vor, bis ich alle Kohlenwasserstoffe untersucht) nahm ich käufliches Krystallbenzol. — Ich erhielt als Mittel mehrere Bestimmungen die mit Geissler'schen, mit Thermometer versehenem Piknometer gemacht wurden, folgende Zahlen:

Dichte	Temperatur	Dichte	Temperatur
0·8501	42° C.	0·8615	33° C.
0·8525	40	0·8690	27
0·8530	39	0·8740	24
0·8545	38	0·8790	20
0·8580	36	0·8802	19
0·8595	35	0·8830	17
0·8600	34	0·8850	15·4

Aus den bislang erzielten Resultaten definitive Schlüsse zu ziehen, wäre voreilig, ich will es erst dann thun, wenn ich das reiche Material, dass ich in der Zwischenzeit gesammelt, verarbeiten kann, und hoffe in kürzester Zeit über die Brechungsexponenten der durch reine Synthese erzeugten Kohlenwasserstoffe wie die der Derivate und Isomere berichten zu können.

Soviel geht aber bislang aus meinen Untersuchungen hervor 1. dass der Ausdruck $M\frac{n-1}{D} = xA_1\frac{n_1-1}{d} + \ldots$ nicht allgemein giltig ist; 2. dass Isomere, speciell der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, kein gleiches Molekülrefractionsvermögen besitzen, sondern das letzteres von der Atomverkettung abhängig ist, dass, wie auch Wüllner beobachtet, der Brechungsindex nicht in einem einfachen Verhältniss mit der Dichte abnimmt. Aus der Beobachtung geht hervor, dass 3. die Homologen eine ungleiche Differenz der Brechungsexponenten zeigen bei gleicher

Anzahl von CH_2 Gruppen, je nachdem die Isomerie eine externe oder interne ist und dass das Refractometer somit wohl Aufschluss wird geben können, was für eine Atomgruppirung vorliegt.

So sehen wir die Differenz der Brechungsexponenten bei C_6H_6 und $C_7H_8 = 0{\cdot}0065$ bei Cumol und Cymol (C_9H_{12}—$C_{10}H_{14}$) gleich nahezu 0·019 also das dreifache, Cumol und Mesitylen also Isomere zeigen eine Differenz von 0·0061.

Dass sich das Refractometer auch für technische Zwecke eignen wird, gerade bei Körpern, wo uns die qualitative Analyse im Stiche lässt, braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden. — Am Schlusse meiner Arbeit werde ich diesbezügliche für technische Analysen wichtige Daten, die ich theils selbst gemacht, und auch im Laboratortum unter meiner Leitung ausgeführt wurden, veröffentlichen.

Schliesslich spreche ich Herrn Zeiss in Jena für die exacte Ausführung seines auch für feste Körper anwendbaren Refractometers meinen besten Dank aus, da ich durch genaue Messungen mich von der Richtigkeit desselben überzeugt habe.

Über die Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten.

Von F. Fleissner,
Stud. chem.

(Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1880.)

Dass diese im Titel genannten Sauerstoffverbindungen durch Wasserstoff im Entstehungszustande zu Chloriden, Bromiden und Jodiden reducirt werden, ist eine bekannte Thatsache.[1] So behauptet H. Eccles die vollständige Reduction von Kaliumchlorat zu Chlorkalium mittelst der Gladstone-Triebe'schen Kupfer-Zinkkette[2] nachgewiesen zu haben. Ob aber diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Chlors in Chloraten tauglich ist, scheint nicht entschieden worden zu sein, ebensowenig ob dieselbe einer Verallgemeinerung auf die Bromate und Jodate fähig ist. Meine Versuche bezweckten die Reduction dieser Verbindungen mittelst Zinkstaub. Um dieselbe vollständig zu erhalten, wird die betreffende Substanz mit überschüssigem Zinkstaub eine Stunde lang gekocht, dann filtrirt, mit kochendem Wasser decantirt und ausgewaschen und die Halogene (Cl, Br, J) im Filtrate mit Silbernitrat, nachdem die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesauert wurde, ausgefällt und wie gewöhnlich bestimmt.

I

$$ClO_3M + 3H_2 = 3H_2O + ClM^3$$

$$BrO_3M + 3H_2 = 3H_2O + BrM$$

$$JO_3\ M + 3H_2 = 3H_2O + JM$$

Nur bei Bestimmung des Chlors in Chloraten wurde die Flüssigkeit vor Zugabe des Reductionsmittel mit Essigsäure ange-

---

[1] Chem. Soc. J. 1876. I. 856.

[2] Thorpe, Chem. Soc. J. (2). II. 541.

[3] M, irgend ein einwerthiges Metall.

säuert. Überchlorsaure Salze können merkwürdigerweise nicht reducirt werden.

Jodsaures Amon. 0·4152 Gr. gaben 0·508 Gr. AgJ.

Gefunden	Berechnet für $JO_3(NH_4)$
J 65·80%	65·79

Jodsaures Kalium. 0·4152 Gr. gaben 0·4555 Gr. AgJ.

Gefunden	Berechnet für KJO_3
J 59·28%	59·34

Saures jodsaures Kali. Nach der Methode von Henry durch Einwirkung von ClJ auf $KClO_3$ erhalten, ist nicht wie Henry glaubt das neutrale, sondern das saure Salz wie folgende Analyse zeigt:

0·3888 Gr. gaben 0·4702 AgCl = 65·35% J 65·13% J berechnet.

Jodsaures Barium. 0·4688 gaben 0·4902 AgJ.

Gefunden	Berechnet für BaJ_2O_6
52·16%	51·98%

Jodsaures Silber. 0·3170 Gr. gaben 0·2602 Gr. AgJ.

Gefunden	Berechnet für $AgJO_3$
44·32%	44·87%

Jodsaures Quecksilberoxyd. 0·3351 Gr. gaben 0·143 Gr. AgJ.

Gefunden	Berechnet für $Hg(JO_3)_2$
46·12% J	46·18%

Jodsäure. 0·6154 gaben 0·821 AgJ.

Gefunden	Berechnet für HJO_3
72·04% J	72·15% J

Bromsaure Salze.

Bromsaures Kalium. 0·4185 Gr. gaben 0·472 AgBr

Gefunden	Berechnet für $KBrO_3$
47·94 Br	47·91%

Bromsaures Calcium. 0·325 Gr. gaben 0·3860 Gr. AgBr

Gefunden	Berechnet für $CaBr_2O_6+H_2O$
50·60% Br	50·95%

Bromsaures Quecksilberoxydul. 0·4280 Gr. gaben 0·241 Gr. AgBr.

Gefunden	Berechnet für $Hg_2(BrO_3)_2$
23·95% Br	24·28%

Bromsaures Silber. 0·5036 Gr. gaben 0·4000 Gr. AgBr.

Gefunden	Berechnet für $AgBrO_3$
33·79% Br	33·89%

Chlorsaures Kalium. 0·534 Gr. gaben 0·589 AgCl.

Gefunden	Berechnet für $KClO_3$
28·74% Cl	28·97%

Eine Synthese des Chinolins.

Von **Zd. H. Skraup.**

Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1880.)

C. Graebe[1] kam bei Untersuchung des von Prud'homme[2] entdeckten Alizarinblau's zu dem Resultate, dieser Farbstoff besitze die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und sei wahrscheinlich ein dihydroxylirtes Chinon des Anthrachinolins. Seine Entstehung aus Nitroalizarin und Glycerin geht unter Wasseraustritt nach der Gleichung

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

vor sich.

Diese Annahme Graebe's über die Chinolinnatur des Alizarinblau's findet in der Chinolinsynthese von Königs[3] Stütze, ist aber sonst im strengen Sinne nicht bewiesen; sie müsste an Wahrscheinlichkeit wesentlich gewinnen, gelänge der Nachweis, dass andere aromatische Nitroderivate mit Glycerin ähnlich reagiren, wie das Nitroalizarin.

So wäre auf Graebe's Folgerungen fussend zu erwarten, dass Nitrobenzol mit Glycerin unter Wasseraustritt nach der Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3\,H_2O + O_2$$

in Chinolin übergeht, u. s. w.

Mit Berücksichtigung des weiteren Umstandes, dass bei dieser sowie bei der erstgenannten Reaction zwei Sauerstoffatome frei werden, die den glatten Verlauf des Processes stören können, schien es von vornherein räthlich, diesen Übelstand zu beheben.

---

[1] Ber. Ber. 12, 1416. Liebig's Ann. 201, 333.

[2] Bull. soc. chim. 28, 62.

[3] Ber. Ber. 12, 453.

Es lag nahe, diess bei der Synthese des Chinolins durch Zusatz von Anilin zu versuchen, da dieses möglicherweise schon für sich mit Glycerin in dem Sinne reagiren könnte, dass unter Wasseraustritt und Bildung freien Wasserstoffs Chinolin entsteht, wie es die Gleichung

$$C_6H_7N + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3\,H_2O + H_2$$

veranschaulicht.

Die experimentelle Untersuchung hat diese Muthmassungen gerechtfertigt. Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure liefern beim Erhitzen, allerdings in sehr geringer Menge, Chinolin; reichlicher entsteht dieses aus einem Gemisch von Schwefelsäure, Glycerin und Anilin (10 Procent des letzteren), die beste Ausbeute resultirte, als Nitrobenzol und Anilin gleichzeitig in Anwendung kamen (an 25 Procent dieses Gemenges).

Das Rohchinolin geht schon bei der ersten Rectification bis auf einen sehr geringen hochsiedenden Antheil innerhalb 227—230° (uncorr.) über, die Analyse des Platindoppelsalzes lieferte 28·98 Procent, Pt., br. 29·21 Procent.

Die Hoffnung, dass die Ausbeute durch Modification der bisherigen Darstellungsmethode noch gesteigert werden könne, ist nach den bisherigen Beobachtungen eine gerechtfertigte. Die ausführliche Mittheilung dürfte in der nächsten Zeit erfolgen.

Versuche mit anderen nitro-, respective amidosubstituirten aromatischen Körpern sind im Gange, es soll dieselbe Reaction auch mit anderen sauerstoffreichen Körpern der Fettsäurereihe versucht werden.

Ich glaube berechtigt zu sein, mir dieses Feld vorläufig zu reserviren und möchte in dieses auch den Versuch einbeziehen, durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf ein Gemisch von Glycerin, Nitroaethan und Aethylamin zum Pyridin zu gelangen, der im Falle des Gelingens darum Interesse hätte, als auf analogem Wege substituirte Pyridine von bestimmter Stellung erhalten werden könnten.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass ich in Verfolgung einer von Anderson flüchtig mitgetheilten Reaction gefunden habe, dass die Jodmethylverbindung des Chinolins, in wässriger Lösung mit Ätzkali versetzt, schon in der Kälte ein Öl abscheidet,

während sich besonders bei höherer Temperatur gleichzeitig geringe Mengen eines prachtvoll violettblautingirenden Farbstoffes (ein dem Cyanin analoges Methylderivat?) bilden.

Das Öl beginnt erst über 240° zu sieden, und enthält hauptsächlich über 300 übergehende Fractionen; die niedrigst siedenden liefern ein Platinsalz, dessen Zusammensetzung dem der Verbindung des Lepidins entspricht, das aus dem Chinolinmethyljodid nach der Gleichung

$$2\,C_9H_7NCH_3J + K_2O = 2\,C_9H_6N.CH_3 + 2\,KJ + H_2O$$

entstanden sein kann, ein Process, dessen näheres Studium mir jetzt leichter möglich sein wird und auch beim Pyridin versucht werden soll.

Zur Kenntniss der Campherchloride.

II. Abhandlung.

Von **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1880.)

In meiner ersten Abhandlung[1] über diesen Gegenstand habe ich feststellen können, dass die Producte, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher entstehen, von der Menge des zur Reaction angewandten Phosphorchlorides und besonders der dabei eingehaltenen Temperatur beeinflusst werden.

Wenn die Reaction zur Vermeidung jeder Temperatur-Erhöhung unter Abkühlung ausgeführt wird, so tritt keine Salzsäureabspaltung ein und man erhält ein reines homogenes bei 155—155,5° C. schmelzendes Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ nahezu in der theoretisch berechneten Menge. Die Darstellungsweise und die Eigenschaften dieser Verbindung habe ich in der bereits erwähnten Abhandlung näher beschrieben und füge noch hinzu, dass bei einer kürzlich im hiesigen Laboratorium in grösserem Massstabe ausgeführten Darstellung ungefähr 95% der theoretisch berechneten Menge erhalten wurden. Ich habe angeführt, dass dieses Chlorid aus einer concentrirten ätherischen Lösung in grossen, farblosen Krystallen erhalten werden kann. Ebenso schöne Krystalle habe ich erhalten, wenn die Lösung des Campherdichlorides in Phosphoroxychlorid, welche entsteht, wenn man auf Campher in der Kälte Phosphorpentachlorid einwirken lässt, der Winterkälte ausgesetzt wurde. Herr Prof. v. Lang war so freundlich, an diesen die krystallographische Bestimmung auszuführen. Es möge mir gestattet sein, demselben auch an dieser Stelle dafür meinen Dank auszusprechen.

[1] Sitzungsber. d. k. Ak. d. W., 1878.
An. d. Ch. 196, 259.
Ber. d. d. chem. Ges., XI, 1878.

Krystallform rhombisch.
Elemente $a : b : c = 0{,}9174 : 1 : 1 \cdot 6864$.
Beobachtete Flächen von 100, 010, 110, 011.

Normalwinkel

	ber.	beobachtet.
$110 \cdot 010 =$	—	47°28′
$011 \cdot 010 =$	—	59°20′
$110 \cdot 011 =$	69°50′	69°53′

Die Krystalle sind nach der Axe c verlängert.

Wird die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmen ausgeführt, so tritt dabei immer Salzsäure auf und man erhält aus Gemengen bestehende Reactionsproducte. Als nach Pfaundler's[1] Angaben zur Darstellung von Campherdichlorid 1 Mol. Campher mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid unter Erwärmen (schliesslich zur Lösung des Phosphorchlorids auf 100—115°) behandelt wurde, entstand ein Product, dessen Chlorgehalt für die Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ stimmte. Nachdem das Product wiederholt fractionirt umkrystallisirt wurde, zeigte die erste Fraction den Schmelzpunkt von etwa 140° C. während die letzten Fractionen ein gegen 90° C. schmelzendes Chlorid enthielten, dessen Analyse der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsprechende Zahlen lieferte. Es lag demnach die Möglichkeit vor, dass das nach Pfaundler bereitete Chlorid eine mit dem hochschmelzenden Campherdichlorid isomere Verbindung enthält. In der folgenden Arbeit habe ich getrachtet, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. Anderseits waren meine Versuche dahin gerichtet, das von Pfaundler beschriebene Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}Cl$., dessen Existenz nach meiner früheren Arbeit fraglich erschien, zu gewinnen.

Es ist mir nicht gelungen, diese Aufgaben in entscheidender Weise zu lösen, obzwar ich die Versuche zur Darstellung des Monochlorides vielseitig geändert habe. Die dabei erhaltenen Resultate mögen jedoch hier Erwähnung finden, da sie möglicherweise nachfolgenden Arbeiten als Anhaltspunkt dienen können.

a. **Campherdichlorid.** Das in grösserer Menge nach Pfaundler's Angaben bereitete Product wurde durch Umkrystallisiren aus

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 115, 29.

Äther-Alkohol in mehrere Fractionen getheilt. In der ersten Fraction konnte in verhältnissmässig geringer Menge eine gegen 138 bis 140° C. schmelzende Verbindung isolirt werden, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren nicht mehr wesentlich verändert wurde. Die Analyse ergab folgendes:

I. 0,2462 Gr. Substanz lieferten 0,3791 Gr. Ag. Cl. = 38·09% Cl.

II. 0,256 „ „ „ 0,3988 „ „ = 38·53 „ „

Der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsprechen 34·29% Cl.

Das Umkrystallisiren wurde mit Ausschluss der ersten Fraction weiter fortgesetzt und in dieser Serie zeigten die verschiedenen Fractionen folgenden Chlorgehalt:

II. Fraction, Schmelzpunkt 138° C. — 36·66% Cl.[1]

IV. „ „ gegen 93° C. — 36·74% Cl.[2]

Die letzte Fraction bildete einen Krystallbrei, welcher zur Entfernung des noch anhaftenden Alkohols in ätherischer Lösung mit Wasser wiederholt gewaschen, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und dann vom Äther wieder befreit wurde. Es hinterblieb dabei eine von wenig Öl durchzogene Krystallmasse, die folgenden Chlorgehalt zeigte:

I. 0,2517 Gr. ergaben 0.3416 Gr. Ag. Cl. = 33·57% Cl.

II. 0.2223 „ „ 0.2932 „ „ „ = 32·63 „ „

Aus den analytischen Resultaten der verschiedenen Fractionen kann man den Schluss ziehen, dass das aus 1 Mol. Campher mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid unter Erwärmen erhaltene Product ein Gemenge ist, welches einen chlorreicheren und chlorärmeren Körper als $C_{10}H_{16}Cl_2$ enthält. Das Phosphorpentachlorid wirkt somit bei Temperaturerhöhung chlorirend auf den Campherkern ein. Eine vollständige Isolirung der einzelnen Bestandtheile dieses Gemenges ist mir nicht gelungen. Nach diesen Resultaten erscheint die Existenz eines isomeren Campherdichlorides sehr fraglich.

***b*. Versuche um zum Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}$ Cl. zu gelangen.** Nach Pfaundler[3] erhält man diese Verbindung, wenn

[1] 0.263 Gr. Substanz lieferten 0.3898 Gr. Ag. Cl.

[2] 0.2742 „ „ „ 0.4073 „ „

[3] Annal. d. Ch. u. Ph., 115, 29.

man auf 1 Mol. Campher 1 Mol. Phosphorpentachlorid einwirken lässt und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. In der Anfangs citirten Abhandlung habe ich angegeben, dass auf diese Weise die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. nicht erhalten werden kann. Ich habe meine früheren Versuche wiederholt und dabei meine Angaben bestätigt gefunden, anderseits neue Wege zur Gewinnung des Campherchlorides eingeschlagen.

I. 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Phosphorchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, ergab ein bei 69—76° C. schmelzendes Reactionsproduct, welches bei der Analyse 26.72% Cl. zugleich einen ungefähr 13% Campher entsprechenden Gehalt von Sauerstoff zeigte.[1] Zur Entfernung des Camphers wurde das Product in möglichst wenig Phosphoroxychlorid gelöst und mit etwas Phosphorpentachlorid durch zehn Tage stehen gelassen, hierauf aus der Lösung das Campherchlorid wieder isolirt. Das Rohproduct zeigte dann den Schmelzpunkt von 100° C. Nach dreimaligem fract. Umkrystallisiren aus Äther Alkohol zeigte die bei 130—132° C. schmelzende erste Fraction einen Chlorgehalt von 34.87%[2] (f. $C_{10}H_{16}Cl_2$ ber. 34.29% Cl).

II. 1 Mol. Campher mit $1^1/_3$ Mol. Phosphorchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt, lieferte ein bei 85° schmelzendes Chlorid mit 31.29% Cl.[3]

III. Wurde Campher in der nöthigen Menge Phosphoroxychlorid gelöst, in die kochende Lösung durch ein weites Kühlrohr die $1^1/_3$ Mol. entsprechende Menge Phosphorchlorid in kleinen Portionen allmälig eingetragen, und darauf das Phosphoroxychlorid abdestillirt. Beim Fällen mit Wasser blieb die ausgeschiedene Krystallmasse selbst nach 24stündigem Stehen von einem Öl durchtränkt, es wurde durch Abpressen entfernt und das Product dann umkrystallisirt.

Die erste Fraction schmolz bei 75—80° C. und ergab 25.84% Cl.[4]

---

[1] 0·2852 Gr. Substanz lieferten 0.3081 Gr. Ag Cl.

0·2963 Gr. Substanz lieferten 0·6948 Gr. CO_2 entsprechend 63·95% C. und 0·214 Gr. H_2O entsprechend 8·02% H.

[2] 0·2292 Gr, Substanz ergaben 0·3231 Gr. Ag Cl.

[3] 0·3506 Gr. Substanz ergaben 0·4435 Gr. Ag Cl.

[4] 0·2719 Gr. Substanz lieferten 0·2841 Gr. Ag Cl.

Die zweite Fraction schmolz bei 70—72° C. und ergab 26.39% Cl.[1]

Selbst als dieses Product in Phosphoroxychlorid gelöst und unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes durch 24 Stunden gekocht wurde, änderte sich der Chlorgehalt desselben nicht wesentlich.[2] Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch bei der Einwirkung von gleichen resp. $1^1/_3$ Mol. Phosphorpentachlorid auf Campher in der Wärme kein einheitliches Product entsteht. Die in der Wärme unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Producte enthalten einen chlorärmeren Körper als Campherdichlorid, jedoch nähert sich der Chlorgehalt derselben mehr oder weniger der letzteren Verbindung. Daraus scheint hervorzugehen, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher stets Campherdichlorid gebildet wird, welches dann beim Erwärmen zum Theile Salzsäure abspaltet, ohne dass jedoch aus einem derartigen Producte durch Umkrystallisiren die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$. isolirt werden könnte. Ich habe daher andere Wege zur Gewinnung dieses Körpers eingeschlagen, und zwar waren die weiteren Versuche dahin gerichtet, aus dem reinen bei 155—155·5° C. schmelzenden Campherdichlorid die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. darzustellen. In einer früheren Abhandlung habe ich bereits erwähnt, dass Campherdichlorid mit Wasser erwärmt, in reichlicher Menge Salzsäure abspaltet. Durch wiederholtes Kochen mit Wasser und Marmor ist es jedoch nicht gelungen, die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. zu gewinnen.

Beim Erwärmen mit der fünfzehnfachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre, durch 14 Stunden im Wasserbade, spaltet das Campherdichlorid ungefähr 60% der für 1 Mol. berechneten Menge Salzsäure ab. Beim weiteren Erhitzen mit erneuertem Wasser selbst bei 150° C. wird nur mehr wenig Salzsäure abgespalten. Das krystallinische Reactionsproduct war von einem Öl durchtränkt, dieses wurde abgesaugt und die Krystallmasse dann aus reinem Aceton umkrystallisirt. Das mit Chlorcalcium

---

[1] 0·2779 Gr. Substanz lieferten 0·2965 Gr. Ag Cl.

[2] 0·2591 Gr. Substanz (Schmelzpunkt 80—85 lieferten 0·2624 Gr. Ag. Cl. entsprechend 25·05% Cl.

getrocknete Öl ergab bei der Analyse 16·05% Cl.[1] (f. $C_{10}H_{15}$ Cl. ber. 20·82% Cl.) Der Umstand, dass der Chlorgehalt des Öles unter dem für $C_{10}H_{15}$ Cl. berechneten liegt, legt die Vermuthung nahe, dass aus dem Campherdichlorid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure etwas Cymol gebildet wird, das einen Theil des Chlorids löst.

Beim fractionirten Umkrystallisiren der festen Substanz zeigte die erste Fraction den Schmelzpunkt von 79—90° C. und ergab 26·09% Cl.[2]

Die dritte Fraction schmolz bei 67—70° C. und lieferte folgende analitische Resultate:[3] 25·54% Cl., 63·65% C. und 8·24% H., woraus sich ein Sauerstoffgehalt von 2·57% ergibt. Nachdem das als Ausgangsproduct dienende Campherdichlorid frei von Sauerstoff war, scheint demnach beim Erwärmen desselben mit Wasser ausser einer Salzsäureabspaltung zugleich eine theilweise Substitution des Chlors mittelst OH einzutreten. Der Sauerstoffgehalt des auf diese Weise erhaltenen Reactionsproductes konnte auch noch indirect nachgewiesen werden. Das aus $C_{10}H_{16}Cl_2$ durch Abspaltung von Salzsäure entstehende Product besitzt nämlich die Eigenschaft, sich wieder mit Salzsäure zu verbinden, und man durfte erwarten, dass, wenn dasselbe sauerstofffrei ist, daraus wieder $C_{10}H_{16}$ Cl_2 zurückgebildet wird. Ein Theil der durch Abspaltung von Salzsäure aus reinem Campherdichlorid mittelst Wasser erhaltenen krystallinischen Verbindung wurde in Äther gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen im zugeschmolzenen Rohre wurde die Substanz zur Trockene gebracht, gepresst, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich wieder vom Äther befreit. Die erhaltene krystallinische Verbindung schmolz bei 100—150° C. und lieferte blos 30·65% Cl.[4] (f. $C_{10}H_{16}$ Cl_2 ber. 34·29% Cl.)

---

[1] 0·2928 Gr. Substanz lieferten 0·19 Gr. Ag Cl.

[2] 0·224 Gr. Substanz gaben 0·2363 Gr. Ag Cl.

[3] 0·2281 Gr. Substanz gaben 0·2355 Gr. Ag Cl.
0·2283 Gr. gaben 0·5328 Gr. CO_2 und 0·1693 Gr. H_2O.

[4] 0·1983 Substanz gaben 0·2457 Gr. Ag Cl.

Um nun doch zu einem sauerstofffreien Reactionsproducte zu gelangen, wurde das Campherdichlorid statt mit Wasser mit Anilin (im Verhältniss 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Chlorid) in zugeschmolzenen Röhren durch 10 Stunden auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt war nahezu vollständig erstarrt und wurde zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins wiederholt mit Wasser behandelt. Die Flüssigkeit wurde mit etwas verdünnter Essigsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, ebenso der feste Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung mit stark verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, hinterliess nach dem Verdampfen des Äthers eine mit Öl durchzogene Krystallmasse. Das Öl wurde durch Absaugen entfernt und der feste Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die erste etwa $^2/_3$ Theile des Reactionsproductes betragende Fraction wurde mit Anilin nochmals auf 110° C. durch 10 Stunden erhitzt und darauf wie früher behandelt. Die so erhaltene gepresste und getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt von 102 — 110° C. und ergab bei der Analyse 29·16% Cl.[1] Die zweite Fraction enthielt 26·95% Cl.[2]

Das mit Anilin behaltene Product war frei von Sauerstoff. Als es auf die angegebene Weise mit Salzsäure behandelt wurde, entstand ein bei 145—147° C., welches bei der Analyse 34·94% Cl.[3] zeigte (für $C_{10}H_{16}Cl_2$ ber. 34·29% Cl.).

Diese Versuche zeigen, dass sich das Campherdichlorid nicht glatt in Monochlorid überführen lässt, es spaltet nur zum Theile Salzsäure ab. Möglicherweise wird dabei die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$. gebildet, jedoch kann dieselbe durch Umkrystallisiren nicht isolirt, somit eine Existenz nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Nach den Resultaten dieser und meiner vorhergehenden Arbeit, in welchen ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter mannigfach abgeänderten Umständen untersucht habe, kann ich nicht umhin, die Ansicht auszusprechen, dass die von Pfaundler als bei 70° C. schmelzendes Campherdichlorid und als bei 60° C. schmelzendes Camphermonochlorid

---

[1] 0·2012 Gr. Substanz lieferten 0·2372 Gr. Ag Cl.

[2] 0·1982 Gr. Substanz lieferten 0·2159 Gr. Ag Cl.

[3] 0.205 Gr. Substanz lieferten 0·2896 Gr. Ag Cl.

beschriebenen Körper blosse Gemenge sein dürften, und dass das Hauptproduct der Reaction wohl unter allen Umständen das von mir beschriebene bei 155—155·5° C. schmelzende Campherdichlorid ist. Bringt man gleiche Mol. Phosphorpentachlorid und Campher zur Einwirkung, so erhält man dasselbe gemengt mit unverändertem Campher. Wendet man einen grösseren Überschuss von Phosphorpentachlorid an und erwärmt dabei, so mischen sich Chlorsubstitutionsproducte bei. Wird die Reaction unter Erwärmen ausgeführt, so tritt immer eine theilweise Abspaltung von Salzsäure ein, unter Bildung einer chlorärmeren Verbindung als $C_{10}H_{16}Cl_2$ Die Verbindung $C_{10}H_{15}$ Cl. Camphermonochlorid, konnte jedoch weder direct durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmen, noch aus dem reinen Campherdichlorid durch Abspaltung von Salzsäure gewonnen werden.

Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers.

Von Dr. **Joseph Maria Eder.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1880.)

Die folgenden Angaben, welche das Resultat einer grossen Anzahl von grösstentheils in Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann V. Tóth ausgeführten Versuchen sind, beziehen sich auf die latenten Lichtwirkungen, welche durch die chemische Entwicklung sichtbar gemacht werden.

Das Verhalten der Silberhaloïdsalze gegen Licht und physikalische Entwickler wurde schon zur Blüthezeit der Daguerretypie und in neuerer Zeit namentlich von H. W. Vogel studirt. Die Beziehungen der Silberhaloïdsalze gegen Licht und chemische Entwickler[1] sind trotz mehrerer einschlägiger Arbeiten noch nicht sichergestellt und deshalb nahm ich dieselben zum Gegenstande neuer Untersuchungen, welche die photochemischen Principien der modernen Photographie zum grossen Theile umfassen.

Zu meinen Experimenten bediente ich mich der Emulsionen der Silberhaloïdsalze, in welcher Form die Zertheilung eine ausserordentlich feine, und die Zusammensetzung der lichtempfindlichen Schichten die möglichst homogene ist.[2] Die Silberhaloïd-

---

[1] Bei der chemischen Entwicklung wird das im Lichte veränderte Bromsilber etc. durch Reductionsmittel (alkalische Pyrogalluslösung, Kalium-Ferrooxalat) in Metall übergeführt. Bei der physikalischen Entwicklung aber wird es nicht reducirt, sondern zieht nur das im statu nascendi aus dem Entwickler ausgeschiedene pulverige Silbermetall (aus Silbernitrat- und Eisenvitriollösung) oder Quecksilberdämpfe (bei der Daguerretypie) an.

[2] Auf 100 Theile Lösungsmittel (Wasser, beziehungsweise Alkohol-Äther), setzte ich gewöhnlich 3 bis 6 Theile Silbernitrat und die entsprechende Menge des Bromsalzes, ferner 3 bis 6 Theile des Bindemittels (Gelatine, beziehungsweise Collodionpyroxylin) zu. Die secundär entstandenen Nitrate, sowie ein etwaiger Überschuss des Fällungsmittels, wurden durch Waschen mit Wasser entfernt.

salze verhielten sich charakteristisch verschieden, je nachdem sie in einem indifferenten Bindemittel oder in einer leicht oxydablen Substanz vertheilt waren.

I. Bromsilber in einer indifferenten Substanz vertheilt. Als indifferent erwies sich Collodionpyroxylin, welches durch Waschen mit Weingeist, wiederholtes Fällen mit Wasser und Wiederauflösen in Äther-Alkohol gereinigt worden war; dieser Körper ist sehr beständig, wirkt nicht reducirend und befördert in keiner Weise das Schwärzen des Bromsilbers im Lichte.[1] Die Emulsion bildet sich sehr leicht durch Eintragen von alkoholischer Silbernitratlösung in ein Bromsalz-Collodion unter heftigem Schütteln. Das flockige Bromsilber geht in kurzer Zeit in die feinzertheilte pulverige Modification über;[2] jedoch änderte sich bei meinen Versuchen das Aussehen, besonders die Durchsichtigkeit der Emulsion, was die Photographen das „Reifen" nennen, während der folgenden 2 bis 3 Tage, nach welcher Zeit die Umwandlung vollendet war; die Entstehung der feinzertheilten körnigen Modification (s. u.) in der äther-alkoholischen Lösung konnte niemals beobachtet werden.[3]

Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt, erschien in dünnen Schichten bei auffallendem Lichte weisslich und liess mehr Licht vom violetten als vom rothen Ende des Spectrums durchdringen. Es war selbst nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, bis dieses keine Reaction auf Silbernitrat mehr gab, noch merklich lichtempfindlicher[4] — ungefähr zwei-

[1] Auch für Jodsilber mit physikalischer Entwicklung ist Collodion kein Sensibilisator.

[2] Bezüglich der Modificationen des Bromsilbers halte ich an der Unterscheidung fest, welche Stas in seiner werthvollen Abhandlung (Annales de chimie et phys. V, T. III, 1874) gegeben hat.

[3] Diese Erscheinung mag vielleicht damit zusammenhängen, dass Alkohol-Äther nicht einmal den geringen Grad des Lösungsvermögens für Bromsilber zeigt, wie Wasser; auch in der Wärme löst sich keine Spur Bromsilber in dem Collodion, es bildet sich aber auch nicht die feinzertheilte körnige Emulsion, sondern häufig nur eine klumpige Bromsilberausscheidung. Es konnte nicht die Farbenveränderung, die geringe Vergrösserung des Kornes etc. beobachtet werden, die bei der Gelatine-Emulsion so deutlich auftritt.

[4] Die Vergleichung der Lichtempfindlichkeit wurde unter Benützung eines Steinheil'schen Aplanates vorgenommen; als Object der photo-

bis dreimal — als das mit überschüssigem löslichem Bromid erzeugte und war nicht nur durch das Licht, sondern auch durch den chemischen Entwickler leichter als letzteres reducirbar. Der Grund dieser höheren Lichtempfindlichkeit mag hauptsächlich in Spuren von anwesendem Silbernitrat liegen, welche hartnäckig dem Bromsilbercollodion anhaften und nur mit kochendem Wasser entfernt werden können; Silbernitrat ist ja auch in anderen Fällen, z. B. bei Jod- und Bromsilber mit physikalischer Entwicklung (H. W. Vogel) ein guter Sensibilisator. Dass wirklich das Silbernitrat die Ursache der gesteigerten Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ist, zeigte mir das folgende Experiment: Als dem Bromsilber bis zu 1% Silbernitrat zugesetzt wurde, stieg seine Lichtempfindlichkeit um das Zwei- bis Dreifache, so dass nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ jener Belichtungszeit, die für das vom Silbernitrat-Überschuss durch Waschen befreite Bromsilber erforderlich war, angewendet werden durfte. Bei der Vermehrung des Silbernitrat-Überschusses über 2—3% war die Steigerung der Lichtempfindlichkeit nicht wesentlich; zugleich verlief dann der Entwicklungsprocess des latenten Lichtbildes unregelmässig, d. h. es trat eine allgemeine Schwärzung der Schicht ein, was mich nicht überraschte, da ich die momentane Reduction des Silbernitrates durch Kalium-Eisenoxalat etc. auch bei völligem Lichtausschluss schon früher sichergestellt hatte. — Es ist zu bemerken, dass bei Gegenwart von Spuren Silbernitrat die Umwandlung des flockigen Bromsilbers in das feinzertheilte leichter erfolgt, als bei Gegenwart von löslichem Bromid.

Bromsilber aus überschüssigem löslichem Bromid gefällt, ist im auffallenden Lichte gelb und lässt in dünner Schicht rothes Licht durch. Auch bei sorgfältigem Waschen war es, wie erwähnt, unempfindlicher als die vorige Art des Bromsilbers. Nach meiner Ansicht kann der Grund dieser geringeren Zersetzlichkeit im Lichte nicht so sehr in der Anwesenheit von

---

graphischen Aufnahmen diente eine Composition von grellstem Weiss (Gyps) bis den dunkelsten Schattenpartien; entwickelt wurde mit alkalischer Pyrogallus- oder Eisenoxalat-Lösung. Als Mass zur Zahlengabe der Lichtempfindlichkeit wurde von der bis jetzt nicht bezweifelten Annahme ausgegangen, dass die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung umgekehrt proportional mit der zur Hervorrufung eines bestimmten Effectes nöthigen Belichtungsdauer ist.

Spuren anhaftenden Bromkaliums, als in der Abwesenheit des Silbernitrates liegen; ich beobachtete nämlich, dass Bromsilber mit ein wenig überschüssigem Silbernitrat erzeugt, dieselbe Abnahme der Lichtempfindlichkeit zeigte, ob man das freie Silbernitrat mit Chlornatrium einerseits, oder mit Bromkalium andererseits entfernte und dann gut auswusch. Da ich mit der Vermehrung des Chlornatrium von 0·1 bis auf 5% keine Abnahme der Empfindlichkeit des Bromsilbers bemerken konnte, so schloss ich, dass dasselbe an und für sich nicht hemmend sei. Anders steht es mit überschüssigen löslichen Bromiden (Bromkalium, Bromcadmium etc.). Mit der Vermehrung des überschüssigen löslichen Bromides war immer ein Sinken der Lichtempfindlichkeit in rasch wechselndem Verhältniss sehr auffallend bemerkbar. So drückte z. B. ein Gehalt des Bromsilbers von $1^3/_4$ bis 2% Bromammonium die Lichtempfindlichkeit (gegenüber dem gewaschenen Bromsilber) auf die Hälfte herab; bei weiterer Vermehrung des Bromammonium-Überschusses wurden die Schichten noch viel unempfindlicher.

II. Bromsilber in einer leicht oxydablen organischen Substanz vertheilt. Zu diesen Versuchen ist besonders Gelatine und Gummi geeignet, welche die Veränderung der Silbersalze im Lichte (Schwärzen) sehr begünstigen und zu den vorliegenden Zwecken leicht zu handhaben sind. In Berührung mit Gelatine ist das mit Silbernitrat-Überschuss erzeugte, und sorgfältig gewaschene Bromsilber sehr wenig lichtempfindlicher als das mit Bromkalium-Überschuss erzeugte und gewaschene (Gegensatz zum sub I beschriebenen Fall), obschon ersteres mitunter intensivere Bilder gibt. Grössere Mengen von Silbernitrat führten die Zersetzung (Schwärzung) der Gelatine-Bromsilber-Emulsion auch bei Lichtausschluss herbei. Auch nach dem sorgfältigen Waschen ist das mit Silbernitrat-Überschuss hergestellte Bromsilber bei hoher Temperatur, langer Digestion etc. zersetzlicher als das mit überschüssigem löslichen Bromid und ist nach der äusserlich nicht wahrnehmbaren Zersetzung dann weniger lichtempfindlich als letzteres.[1]

---

[1] So erkläre ich die diesbezüglichen widersprechenden Angaben von Dr. Szekely und Haack über Lichtempfindlichkeit dieser Präparate (Photogr. Correspondenz, Februar, 1880.

Das mit einem geringen Überschuss von löslichem Bromid in Gelatine suspendirte Bromsilber fand ich mindestens vier- bis sechsmal lichtempfindlicher, als das mit Silbernitrat-Überschuss in dem indifferenten Collodion vertheilte Bromsilber und zwanzig- bis vierzigmal empfindlicher, als eine der Gelatine-Emulsion analog mit Collodion erzeugte Bromsilber-Emulsion mit überschüssigem löslichem Bromid. Grössere Mengen eines überschüssigen löslichen Bromides (Bromkalium, Bromammonium) erwiesen sich hier gerade so schädlich, — es sinkt dabei die Empfindlichkeit oft um die Hälfte — wie ich sub I angegeben habe; dieselben müssen also vermieden, oder durch Waschen entfernt werden.

Durch eine tagelange Digestion der wässerigen Bromsilber-Gelatine-Emulsion[1] bei 30 bis 50° C. (bei höherer Temperatur tritt leicht eine Zersetzung ein) geht die anfänglich entstandene feinzertheilte pulverige Modification in die feinzertheilte körnige Modification über, wobei dieselbe Umwandlung vor sich geht, die Stas sehr genau beim Kochen des Bromsilbers mit Wasser beschrieben hat. Ich verfolgte diesen Process mit dem Mikroskop und fand in einem speciellen Falle die Bromsilber-Partikelchen nach einer fünftägigen Digestion von 0·0008 Mm. auf 0·003 Mm gewachsen. Dabei wird (wie Stas zuerst fand und H. W. Vogel[2] bestätigte) das Bromsilber in der Wärme merklich in Wasser löslich, ohne sich beim Erkalten auszuscheiden, und zugleich dessen Lichtempfindlichkeit um das Doppelte bis Zehnfache gesteigert, was Benett[3] zuerst erkannte und auch von mir oftmals beobachtet wurde. Ausserdem ist mit diesen Veränderungen ein Farbenwechsel verbunden, wie zuerst Monckhoven[4] bemerkte; das Bromsilber erscheint jetzt bei auffallendem Lichte deutlich grün und lässt nicht mehr wie früher rothes Licht, sondern viele blaue Strahlen durchdringen, wie die spectroskopische Prüfung ergab, als ich halbdurchsichtige Schichten prüfte. Das äusserliche

---

[1] In alkoholisch-ätherischer Collodion-Emulsion gelang mir diese Umwandlung niemals, weder in der Wärme noch durch 2 jähriges Stehenlassen.

[2] Photographische Mittheilungen, 1879, 165.

[3] Photogr. News. 1878. Auch Photogr. Correspondenz, 1878, 212 und 1879, 87.

[4] Bulletin de l'Association Belge de Photogr., 1879. Auch Photogr. Correspondenz, 1879, 149.

Hauptmerkmal der vor sich gegangenen Veränderung ist folgendes: Die Schicht, welche in der Durchsicht früher rothgelb erschien, ist jetzt blauviolett oder grauviolet geworden.

Nach einer drei- bis sechstägigen Digestion wird die Bromsilber-Gelatine-Emulsion so ausserordentlich lichtempfindlich, dass sie, namentlich im Vereine mit dem von mir vor einiger Zeit beschriebenen Kalium-Ferrooxalat-Entwickler,[1] an Lichtempfindlichkeit alle anderen bis jetzt bekannten Körper weitaus übertrifft; ich überzeugte mich, dass man mit einem derartigen trockenen Bromsilberpräparat und chemischer Entwickelung nur $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der für Jodsilberplatten (mit concentrirtem Silberbade und physikalischer Entwicklung) erforderlichen Zeit zu belichten braucht.[2] Über ein hervorragendes Beschleunigungsmittel s. u.

Diese Angaben gelten insbesondere für Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid; das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte, sorgfältig gewaschene und dann in Gelatine emulsionirte Bromsilber erfährt bei einer 1 bis 3 tägigen Digestion bei 30 bis 50° C. anfänglich gleichfalls eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit, dann tritt aber plötzlich eine Zersetzung ein, wie sie sub X beschrieben ist. Das mit überschüssigem Bromkalium digerirte Bromsilber nimmt langsam aber allmählig in Lichtempfindlichkeit zu und überholt in dieser Richtung bald das vorige.

Wird die Digestion der Bromsilber-Gelatine sehr lange (8 bis 14 Tage und darüber) fortgesetzt, so erleidet das feinzertheilte körnige Bromsilber eine weitere beträchtliche Vergrösserung des Kornes. Es bilden sich Klumpen von etwa 0·02 bis 0·04 Mm., sind schon dem freien Auge sichtbar und bestehen meistens aus zersetztem Bromsilber, welches sich auch bei Lichtausschluss mit dem Entwickler schwärzt. Abwesenheit von überschüssigem Bromalkali sowie Erhöhung der Temperatur über 60° C. be-

---

[1] Photogr. Correspondenz, 1879, 223 und 252, auch Dingler's Polyt. Journ., 1880, 5. Heft.

[2] Das nasse Collodion-Verfahren mit Jodsilber und saurer Entwicklung mit Eisenvitriol, welches bis heute noch dominirt, ist durch das neue Verfahren überflügelt. Diese Ansicht wird gegenwärtig noch mehrfach bekämpft. Die Meinungen über die Grundlagen des neuen Verfahrens gehen aber, trotzdem es in engeren Kreisen schon länger bekannt ist, noch auseinander, wesshalb oft ganz verkehrte Methoden eingeschlagen werden.

günstigt die Bildung dieser Klumpen; Anwesenheit von Bromkalium etc. verhindert sie lange Zeit.

Die Erhöhung der Temperatur bei der Darstellung der Gelatine-Emulsion erwies sich für die Lichtempfindlichkeit sehr günstig. Dabei betrachte ich namentlich unsere Versuche für belangreich, welche mit Gummi-Emulsionen angestellt wurden. Selbe waren einerseits kalt, andererseits bei 30 bis 40° C. durch 6 Tage digerirt und kurz vor dem Gebrauche mit Gelatine versetzt und mit kaltem Wasser gewaschen worden. Die warm digerirte war empfindlicher und liess weniger viel rothes Licht durchfallen als die kalt gestandene. Bei 12 bis 15° C. ist nach mehreren Wochen die Zunahme der Empfindlichkeit kaum merklich; sie scheint nur äusserst langsam vor sich zu gehen. Bei einer Gelatine-Emulsion erwies sich kurzes (2 bis 5 stündiges) Erhitzen auf 60° C. besser als ebenso kurzes Erwärmen auf 30 bis 46° C., aber nicht unter allen Umständen so gut wie 5 bis 7 tägiges Digeriren bei letzterer Temperatur. Über die Möglichkeit einer freiwilligen Zersetzung s. sub X.

Die Umwandlung der feinzertheilten pulverigen Modification in die feinzertheilte körnige, sowie die Steigerung der Lichtempfindlichkeit mit verlängerter Digestion, wird durch die Gegenwart von viel löslichem Bromid verzögert. Desshalb soll das Bromid nicht über folgendes Verhältnis vermehrt werden: 24 Theile Bromkalium auf 30 Silbernitrat, an welchem Verhältnis Tóth und ich festhalten, oder 7 Theile Bromammonium auf 11 Theile Silbernitrat nach Benett. Mit mehr Bromalkali erfolgt die moleculare Umwandlung zu langsam, mit erheblich geringeren Mengen erfolgt leicht Zersetzung (sub X).

Bei diesen Processen dürfte das Lösungsvermögen des Wassers für Bromsilber eine Rolle spielen. Einerseits geht die Bildung von Concrementen (körnigem Bromsilber) in Lösungsmitteln rascher vor sich und gerade mit der Bildung der gröberen Partikelchen wächst ja die Empfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine. Mit dem Digeriren in der Wärme löst sich auch mehr Bromsilber in dem Wasser auf und zum Theile mag die damit verbundene Steigerung der Lichtempfindlichkeit von der Anwesenheit von geringen Mengen gelösten Bromsilbers herrühren.

III. Einfluss von fremden Substanzen auf das photochemische Verhalten des Bromsilbers. Freies Chlor, Brom und Jod zerstören sowohl in wässeriger Lösung als in Gasform die Lichtempfindlichkeit einer jeden Art des Bromsilbers, wenn ich diese Substanzen vor der Belichtung einwirken liess; nach dem Belichten zerstören diese Substanzen das schon entstandene latente Lichtbild, welches sich dann nicht mehr hervorrufen lässt. Ganz Ähnliches beobachtete ich bei der salpetrigen Säure, deren schädliche Wirkung auf Bromsilber schon Abney angegeben hatte. Salpetersäure, wenn auch nur in kleiner Menge dem Bromsilber anhaftend, verzögert die Zersetzung im Lichte; als das Bromsilber bei einem Versuche nur 0·1% Salpetersäure enthielt, so sank dessen Lichtempfindlichkeit auf ungefähr $^4/_5$ der ursprünglichen Empfindlichkeit; concentrirte Salpetersäure wirkt ähnlich heftig wie Chlorwasser. Enthält das Bromsilber Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, oder ein wenig Schwefelsäure, so nimmt es das latente Lichtbild langsamer auf, jedoch wirken diese Säuren bei weitem nicht so schädlich als oxydirende Substanzen; in demselben Sinne wirken organische Säuren wie Essigsäure, Citronensäure, aber deren Effect ist so gering, dass er nicht störend auftritt. Diese Resultate fand ich für Bromsilber, welches mit überschüssigem löslichem Bromid, als auch für solches mit überschüssigem Silbernitrat, insoferne letzteres nicht durch die Säuren zersetzt wird. Die saure Reaction des Bromsilbers verlangsamt also dessen photochemische Zersetzung.

Perchloride (Eisenchlorid, Kupferchlorid) zerstören das latente Lichtbild gänzlich. Monobromide (Bromkalium, Bromammonium) verzögern den photochemischen Process (s. o.); Monochloride (Chlornatrium) wirken ähnlich, jedoch in noch geringerem Grade, da erst ein Gehalt von 6—20% merklich verzögernd wirkt. Alkalien beschleunigen die Lichtwirkung; ich beobachtete nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron, kohlensauren Ammon, Ammoniak, Ätzkali zur Emulsion oder nach dem Baden der Platten in diesen Lösungen. eine Zunahme der Lichtempfindlichkeit bis auf's Doppelte. Behandelt man eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit 1—2% Ammoniak und digerirt in der Wärme, so vergrössert sich nach meinen Beobachtungen das Korn des Bromsilbers, die Empfindlichkeit steigt zugleich auf das Doppelte; bei

einer längeren (12—24stündigen) Digestion mit Ammoniak aber zersetzt sich das Bromsilber partiell, was sich dadurch documentirt, dass es auch bei Lichtausschluss rasch vom Kalium-Ferrooxalat (und nicht erst nach vorhergegangener Belichtung) reducirt wird.

Monckhoven[1] hatte zuerst den Zusatz von Ammoniak bei der Herstellung von Bromsilber-Gelatine-Emulsionen eingeführt, und angenommen, dass dadurch die feinzertheilte pulverige Modification in die körnige übergehe, und desshalb die Empfindlichkeit steige. Ich halte diese Annahme wohl zum Theile für zur Erklärung ausreichend, da Ammoniak thatsächlich die molekulare Veränderung beschleunigt. Ammoniak wirkt aber auch nach kurzer Einwirkung in der Kälte beschleunigend, ohne dass ich eine molekulare Veränderung in der Bromsilberschicht bemerken konnte, ferner hat das kohlensaure Natron eine ähnliche momentane Wirkung in der Kälte, und bewirkt keine viel raschere Molecularveränderung in der Wärme als Digeriren mit warmem Wasser allein. Die Umwandlung desjenigen Bromsilbers, welches rothes Licht durchlässt, in jene Modification, welche violettes durchlässt, geschieht mit $1^3/_4$ % Ammoniak in der Gelatine-Emulsion bei 35 bis 40° C. in 1 bis 2 Stunden; dauert aber bei der Anwesenheit von sehr viel löslichem Bromid mitunter 6 bis 8 Stunden. Eine schon mehrere Tage in der Wärme digerirte Emulsion ist in $^1/_4$ bis 1 Stunde umgesetzt. Erhöhung der Temperatur über 50° C. beschleunigt die moleculare Umwandlung sehr, bringt aber oft die Zersetzung des Bromsilbers mit sich.

Ein anderer Grund der Vermehrung der Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ammoniak die eintritt, trotzdem dasselbe vor der Belichtung ausgewaschen wurde, liegt in dessen alkalischer Reaction. Wenn auch speciell das Ammoniak vom Bromsilber nicht aufgenommen wird (nach Rammelsberg absorbirt das Bromsilber kein Ammoniak[2]), so wird doch jede Spur von schädlicher freier Säure entfernt. Es ist hervorzuheben, dass wir beim kohlensauren Natron besonders dann eine sensibilisirende Wir-

---

[1] Photogr. Correspondenz, 1879.

[2] Gmelin. Handb. Chemie. 6. Aufl., 3. Bd., p. 961.

kung bemerkten, wenn geringe Mengen (grössere Quantitäten zersetzen die Gelatine) davon in der Emulsion blieben.

Dass aber dem Ammoniak, trotzdem es hinterher entfernt wurde, eine besondere Wirksamkeit bezüglich der Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zukommt, glaube ich mit der Zunahme der Löslichkeit des Bromsilbers in wässerigem Ammoniak und dem Entstehen der körnigen Modifikation im Zusammenhange stehend.

Zur Stütze meiner Ansicht dient die von mir mehrfach gemachte Beobachtung, nach welcher nicht nur das frisch gefällte, feinzertheilte pulverige Bromsilber durch Ammoniak lichtempfindlicher wird, sondern auch das durch sechstägiges Digeriren in wässerigen warmen Lösungen in die feinzertheilte körnige Modification übergeführte Bromsilber, wenn auch nicht in demselben Verhältnisse, sondern nur um 1 Drittel oder die Hälfte lichtempfindlicher wird; in letzterem Falle kann zur Erklärung der Steigerung der Empfindlichkeit kaum mehr das Entstehen der körnigen Modification (welche ja schon mittlerweile sich gebildet hatte) angenommen werden.

Ich muss bemerken, dass eine Collodion-Bromsilber-Emulsion durch einen Zusatz von 3 bis 6 % Ammoniak in die „grüne Modification" übergeht und dabei eine ähnliche Steigerung der Empfindlichkeit erfährt, wie Gelatine-Emulsion: Sie wird $^1/_2$ mal und unter günstigen Umständen nochmals so lichtempfindlich. Da der Ammoniak-Zusatz nur bei Anwesenheit von überschüssigem löslichen Bromid anwendbar ist, so sind derartige Collodion-Emulsionen noch immer 10 bis 20 mal unempfindlicher als die gewöhnlichen Gelatine-Emulsionen. Auch mit einem Sensibilisator erreichen sie letztere noch nicht.[1]

Diese Untersuchungen führten mich zu dem Wege zur Darstellung der lichtempfindlichsten Bromsilberplatten, welche empfindlicher waren, als alle, die wir nach den bis jetzt bekannten Methoden erhalten konnten. Ich stelle durch vier- bis siebentägiges Digeriren bei 32—46° C. eine Gelatine-Emulsion dar, welche nach dieser Zeit feinzertheiltes, körniges Bromsilber enthält. Hierauf lasse ich auf 37° C. erkalten, füge $1^1/_2$ bis 2 %

[1] Die erste Mittheilung darüber, welche aber mehrfach missverstanden wurde, machten Hauptm. Tóth und ich im October 1879 (Photogr. Correspondenz).

Ammoniak zu, digerire $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei dieser Temperatur und lasse die Emulsion erstarren; nach dem Waschen ist sie verwendbar.[1]

Die Angaben mache ich nur im Falle der Abwesenheit von Silbernitrat, da dieses sich mit Alkalien zersetzen würde und dann (namentlich wenn Silberoxyd entsteht) beim Entwickeln kein klares, sondern ein schleieriges Lichtbild entsteht.

Organische, bromabsorbirende Körper (wie: Gelatine, Tannin, Gallussäure, Morphin, Harze, Catechu etc.) äussern nach Vogel nur auf das mit einem Überschuss von löslichem Bromid präparirte Bromsilber einen günstigen Einfluss, d. h. wirken als Sensibilisatoren; die Empfindlichkeit des mit Silbernitrat-Überschuss hergestellten Bromsilbers wird dadurch aber nicht gesteigert. Meine Versuche bestätigen dies für Collodion und als Resultat derselben fasse ich kurz zusammen: Ein organischer Sensibilisator zeigt nur dann eine beschleunigende Wirkung, wenn nicht schon ein anderer zugegen ist, sonst wird die Wirkung des ersteren im Allgemeinen nicht gesteigert; es wirken auch auf Bromsilber-Gelatine-Emulsion die erwähnten Substanzen nicht sensibilisirend, weil die Gelatine selbst schon als Sensibilisator wirkt, während Bromsilber-Collodion mit überschüssigem Bromid durch dieselben wesentlich (nach meinen Versuchen mit Tannin, Morphin zwei- bis viermal) empfindlicher wird. Ist der zweite Sensibilisator aber viel kräftiger als der erste, so äussert er eine geringe Wirkung, z. B. Pyrogallussäure auf Gelatine-Emulsion.

---

[1] Die näheren Verhältnisse, welche variirt werden können, sind folgende: 12 Theile Bromkalium, 15 Theile Silbernitrat und ungefähr dasselbe Gewicht Gelatine in 250 bis 300 Theilen Wasser gelöst. — Bromsilber-Emulsion nach kurzer Digestion mit Ammoniak, unmittelbar nach deren Darstellung, ist weniger lichtempfindlich als Bromsilber-Emulsion, welche für sich allein sechs Tage digerirt wurde. Durch längere Digestion und Ammoniak tritt Zersetzung ein. Es ist also am besten, das Bromsilber für sich tagelang zu digeriren, dann mit Ammoniak zu versetzen, dessen Einwirkung schon nach fünfzehn Minuten die Lichtempfindlichkeit der an und für sich schon hochempfindlichen Bromsilber-Emulsion verdoppelt. — Die ausführlichen Details und technischen Einzelheiten werden wir in der Photogr. Correspondenz publiciren, da sie an diesem Orte wohl zu umfangreich werden würden.

In allen Fällen wirkt die unmittelbare Umhüllung des Bromsilbers durch einen oxydablen Körper sehr günstig auf die Lichtempfindlichkeit. Es ist das mit überschüssigem Silbernitrat erzeugte Bromsilber in Collodion viel unempfindlicher als Bromsilber mit überschüssigem löslichen Bromid in Gelatine emulsionirt und dennoch ist Silbernitrat ein viel kräftigerer Sensibilisator als Gelatine, wie ich durch Vergleichung von Collodion-Emulsionen, welche einerseits mit Silbernitrat andererseits mit Gelatine (bei Überschuss von Bromammonium) sensibilisirt waren, sicherstellte. Über die vermuthliche Rolle des Wassers bei Gelatine-Emulsionen s. o. — Mit der Annahme einer besonderen lichtempfindlichen Modification des Bromsilbers in der Gelatine-Emulsion reicht man nicht aus, um die überwiegende Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in der letzteren zu erklären; denn im Collodion lässt sich durch Ammoniak ebenfalls die feinzertheilte körnige Modifikation herstellen und ist trotzdem unempfindlicher als die feinzertheilte pulverige, geschweige denn die feinzertheilte körnige Modification in der Gelatine. — Die geringere Lichtempfindlichkeit der Collodion-Emulsion aus der der geringeren Durchdringlichkeit der Collodionhaut für den Entwickler im Vergleiche zur Gelatine erklären zu wollen, was wiederholt versucht wurde, ist durchaus unzulänglich, weil im Gegentheil der mit etwas Alkohol versetzte Pyrogallus-Entwickler die Collodionhaut leichter und rascher als die Gelatine durchdringt und trotzdem kommt auf letzterer nach viel kürzerer Belichtung ein Bild zum Vorschein.

IV. Temperatur-Unterschiede zwischen 5° und 25° C. fand ich auf die photochemische Zersetzung der trockenen Bromsilberplatten, beziehungsweise auf die Entstehung des latenten Lichtbildes ohne Einfluss, falls die Platten nach der Belichtung und während der Entwicklung auf ein und dieselbe Temperatur gebracht wurden (s. u.).

V. Angefeuchtete Bromsilberplatten fand ich durchaus nicht lichtempfindlicher als lufttrockene; im Gegentheil sind die Lichtbilder schwächer, weil die Lichtstrahlen durch das Wasser in ihrem Eindringen gehemmt werden.

VI. Die relative Wirkung des farbigen Lichtes des Spectrums auf die verschiedenen Modificationen des Bromsilbers

wurde von Monckhoven[1] studirt. Frische Bromsilber-Emulsion (feinzertheiltes pulveriges Bromsilber?) ist von *Mn* bis *F* des Spectrums empfindlich; bei sehr alter, lange digerirter Emulsion (feinzertheiltes körniges Bromsilber enthaltend) reicht die Empfindlichkeit von Ultraviolett bis ins Ultraroth. Ich führe diese Thatsache als neue Bestätigung des Satzes an, dass die photochemische Zersetzung mit der optischen Absorption (s. o.) eng zusammenhängt. Die grössere relative Farbenempfindlichkeit äussert sich augenscheinlich als Erhöhung der absoluten Empfindlichkeit für weisses Licht.

VII. Einfluss der Qualität des chemischen Entwicklers auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers. Da die Erzeugung von Lichtbildern mit chemischer Entwicklung nicht nur von der photochemischen (unsichtbaren) Zersetzung des Bromsilbers, sondern auch von der Wirkung des Entwicklers abhängt, so ist es einleuchtend, dass die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers sowohl eine Function der Beschaffenheit des Bromsilbers als der des Entwicklers ist. Das Resultat meiner Versuche, die ich vor kurzer Zeit ausführlich auseinanderlegte,[2] ist in wenigen Worten folgendes: Je stärker reducirend, je concentrirter der chemische Entwickler ist, desto kürzer ist die erforderliche Belichtungszeit; auch Erwärmen des Entwicklers um 5° bis 10° C. kürzt die Belichtungszeit schon merklich ab.[3] Vergleichende Versuchsreihen über Empfindlichkeit von Silberhaloïdsalzen müssen daher mit ein und demselben Entwickler gemacht werden.

VIII. Mitwirkung der Elektricität bei der Entstehung des Lichtbildes durch Entwicklung. Als ich eine Platte drei- bis viermal dicker mit Bromsilber-Emulsion überzog, als nöthig war, um sie gänzlich undurchsichtig zu machen, und um eine völlige Absorption der chemisch wirksamen Lichtstrahlen

---

[1] Bulletin de l'Assoc. Belge, 1879; Photograph. Mittheil. Band 16, pag. 154.

[2] Photograph. Correspondenz, 1879, Nov.

[3] Die Abkürzung der Belichtung durch Vermehrung der Reductionskraft des Entwicklers hat seine Grenzen, weil darüber hinaus auch das nicht belichtete Bromsilber geschwärzt wird anstatt ein Bild zu entwickeln.

zu bewirken, bemerkte ich nach der Entwicklung des latenten Lichtbildes, dass die Reduction des Bromsilbers an den belichteten Stellen durch die ganze Schicht hindurch erfolgt war; trotzdem konnte das Licht, auch bei einer grösseren Helligkeit, unmöglich so weit gewirkt haben. Ich vermuthete desshalb, dass das an der Oberfläche der Schicht durch photochemische Wirkung enstandene metallische Silber in Berührung mit Bromsilber und Kalium-Ferrooxalat durch elektrolytische Wirkung die weitere Reduction verursache. Um mich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, legte ich einen Draht von reinem Silber bei Lichtausschluss auf eine Bromsilber-Schicht und liess Kalium-Ferrooxalat einwirken; in der That war an den Berührungsstellen das Bromsilber reducirt. Ferner gehört auch Abney's Experiment[1] daher, für das ebenfalls eine elektrolytische Zersetzung als Erklärung angenommen werden muss: Ein entwickeltes Lichtbild, aus metallischem Silber bestehend, wird mit Bromsilber-Emulsion übergossen und dann mit dem chemischen Entwickler übergossen; hiebei wird das Bromsilber (ohne dass irgend eine Lichtwirkung vorausgegangen wäre) zu Metall reducirt und es reproducirt sich das Lichtbild durch blosse Berührung. Aus Allem geht hervor, dass meine Annahme begründet sei, dass bei der Entwicklung des latenten Lichtbildes secundäre elektrochemische Vorgänge eine Rolle spielen.

IX. Einfluss des mechanischen Druckes auf Bromsilber. Carey Lea zeigte, dass Jodsilber durch Druck derartig beeinflusst wird, dass es dann bei der physikalischen Entwicklung das in statu nascendi ausgeschiedene Silbermetall anzieht, gerade so, als ob es zuvor insolirt worden wäre.[2] Bei der Wiederholung gelangen mir diese Versuche nicht nur beim Jodsilber, sondern auch beim Bromsilber mit physikalischer Entwicklung. Eine durch Baden im Silbernitratbade sensibilisirte Platte, wurde mit einem gereinigten Glaskörper gepresst und dann mit einem Gemenge von saurer Eisenvitriollösung und Silbernitrat (physikalischer Entwickler) behandelt; die gepressten Stellen zogen das sich ausscheidende metallische Silber an. Als ich aber

[1] Emulsion Processes in Photography, 1878, pag. 11.

[2] Sill. Amer. Journ. (2). Bd. 42, pag. 198. Photograph. Archiv, 1868.

eine Bromsilberplatte (Gelatine- oder Collodion-Emulsion) ebenso behandelte und mit einem chemischen Entwickler (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) übergoss, wurden die gepressten Partien gar nicht früher afficirt. Während also durch mechanischen Druck auf Bromsilber Bilder (ohne Lichtwirkung) mit physikalischer Entwicklung erhalten werden können, liefert die chemische Entwicklung keine derartigen, durch mechanischen Druck erzeugten Bilder.

X. Andere Zersetzungen des Bromsilbers, welche der latenten Lichtwirkung ähnlich oder gleich sind. Das Bromsilber erhält durch eine unendlich kurze Insolation die Neigung durch starke Reductionsmittel (chemische Entwickler) früher zu Metall reducirt zu werden, als das vom Licht absolut geschützte. Die Annahme, dass hiebei von dem Silberbromid eine kleine Menge Brom gespalten wird, und sich ein Silbersubbromid bildet, welches leichter reducirbar wird, ist bisher durch keine andere Theorie schwankend gemacht worden; analytische Daten lassen sich nicht ermitteln, da in dem äusserlich anscheinend unveränderten Bromsilber keine Änderung der chemischen Zusammensetzung nachweisbar ist.

Durch eine geeignete Behandlung kann man dem reinen Bromsilber bei völligem Lichtausschluss dieselbe Veränderung (Neigung zur leichteren Reducirbarkeit) ertheilen, wie sie die sogenannte latente Lichtwirkung charakterisirt. Dirigirt man Bromsilber, mit einem geringen Überschuss von löslichem Bromid dargestellt,[1] mit einem auf dasselbe äusserst schwach reducirend wirkenden Körper, tagelang in der Wärme, so schwärzt es sich mit dem chemischen Entwickler bei Lichtausschluss gerade so rasch, als ob normales Bromsilber belichtet worden wäre. Wird eine Bromsilber-Gelatine-Emulsion mit geringem Überschuss an löslichem Bromid durch sieben bis zehn Tage zwischen 30° und 50° C., oder kürzere Zeit, auf 60° bis 90° C. erwärmt, so werden

[1] Bromsilber mit Silbernitrat-Überschuss gefällt, gewaschen, dann in Gelatine emulsionirt, erleidet die oben beschriebene Veränderung noch viel rascher; da man aber diese Zersetzung auf eine Reduction des etwa anhaftenden, leicht reducirbaren Silbernitrates zurückführen könnte, so legte ich diesen Versuchen keine weitere Beweiskraft über die Zersetzungen des Bromsilbers bei.

damit überzogene Platten auch bei völligem Lichtabschluss im Entwickler eben so rasch reducirt, wie eine normale Bromsilber-Emulsion nach einer Belichtung von mehreren Secunden, ja sogar Minuten; trotzdem ist in beiden Fällen keine Farbenveränderung, die auf eine merkliche Reduction deuten würde, sichtlich. Bromsilber-Collodion bleibt auch in der Wärme unzersetzt, offenbar weil Collodion (Pyroxylin) in keiner Weise reducirend wirkt; sobald man aber Tannin, Gallussäure etc. zusetzt und nur bei Zimmertemperatur monatelang stehen lässt, wird das Bromsilber sichtlich durchaus nicht verändert,[1] schwärzt sich aber jetzt trotz Lichtausschluss im Entwickler rasch.

Dieselbe unsichtbare Veränderung erleidet das Bromsilber bei gleichzeitiger Gegenwart von Gelatine und Ammoniak bei 30 bis 50° C. schon in 24 Stunden, bei 80 bis 100° C. schon nach einer Stunde; die Reducirbarkeit des Bromsilbers im Entwickler ist dann so gross geworden, dass die belichteten Partien desselben sich nicht rascher, als die nicht belichteten schwärzen. Bei wochenlang fortgesetzter Digestion in der Hitze geht die Reduction so weit, dass sie sich durch ein Dunklerfärben anzeigt.

Denselben Impuls zur leichten Reducirbarkeit des Bromsilbers durch chemische Entwickler zu Metall kann man demselben durch kurze Belichtung oder auch durch Digestion mit sehr schwach reducirenden Körpern (bromabsorbirenden Substanzen) ertheilen; in beiden Fällen kann man die Reduction durch andauernde Einwirkung von Licht oder der erwähnten Substanzen bis zur Bräunung fortführen. Sehr interessant erscheint mir die Beobachtung, dass alle jene Körper, welche die Entstehung des latenten Lichtbildes verzögern, auch die analoge Verzögerung bei der Digestion mit schwach zersetzenden Substanzen hervorbringen. Besonders die Einwirkung der löslichen Bromide ist in dieser Richtung beachtenswerth: Bromkalium verzögert die photochemische Zersetzung um so mehr, ein je grösserer Überschuss vorhanden ist; bei der Anwesenheit eines namhaften Überschusses von Bromkalium, erhält die Bromsilber-Gelatine-Emulsion sowohl bei deren Digestion für sich, als mit etwas Ammoniak viel schwieriger die

[1] Tannin, Gallussäure besitzen überhaupt kein nach kurzer Zeit nachweisliches Reductionsvermögen für Bromsilber.

Neigung, sich mit dem Entwickler zu schwärzen, als bei der Gegenwart einer geringeren Menge desselben. Desshalb fand ich es nothwendig, bei der Darstellung des sehr lichtempfindlichen feinzertheilten körnigen Bromsilbers (als Gelatine-Emulsion) durch lange Digestion in der Wärme, einen genügenden Überschuss an löslichem Bromid beizufügen.

Die photochemische Zersetzung des Bromsilbers, welche man als „latente Lichtwirkung" bezeichnet, erkläre ich nach dem Obigen für keinen eigenartigen Process, sondern als das Resultat einer partiellen, auch auf andere Weise zu erzielenden, minimalen Bromabspaltung.

XI. Über das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers zu der des Jod- und Chlorsilbers, bei chemischer Entwicklung des latenten Lichtbildes. Dass das Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium so gut wie ganz unempfindlich ist, war schon lange bekannt. Aber auch das mit Silbernitrat-Überschuss dargestellte Jodsilber ist um so Vieles weniger lichtempfindlich als das analog präparirte Bromsilber, dass es eine fünfzigmal längere Belichtung oder noch mehr verlangt (bei chemischer Entwicklung!) und trotzdem kein so kräftiges Bild gibt. Diese geringe Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers wurde von Bolton[1] und H. W. Vogel erkannt, und ich fand sie bestätigt. Diese Erscheinung (welche leider noch Manchen unbekannt geblieben ist) ist sehr bemerkenswerth, weil Jodsilber mit physikalischer Entwicklung lichtempfindlicher als Brom- und Chlorsilber ist.

Gemenge von Brom- und Jodsilber fand ich unempfindlicher als reines Bromsilber und (trotzdem sie mehrfach zu photographischen Zwecken vorgeschlagen wurden) in keiner Weise vortheilhaft.

Chlorsilber kommt an Lichtempfindlichkeit dem Bromsilber nahe, ja scheint manche Formen desselben hierin sogar zu übertreffen. Da meine Untersuchungen über das Chlorsilber noch nicht abgeschlossen sind, so will ich vorläufig nur mittheilen, dass die starken Reductionsmittel (alkalische Pyrogallussäure, Kalium-Ferrooxalat) das Chlorsilber (auch das vom Licht gänzlich fern gehaltene) unvergleichlich rascher zu Metall reduciren als Brom-

[1] British Journal of Photography, 1867, pag. 212.

silber; desshalb ist die Entwicklung schwieriger durchzuführen. Das mit Silbernitrat-Überschuss gefällte Chlorsilber fand ich mit dem Ferrooxalat-Entwickler (analog dem Bromsilber) lichtempfindlicher als das mit überschüssigem löslichem Chlorid präparirte, jedoch mehr zu unregelmässigen Reductionen geneigt; das letztere aber in einem leicht oxydablen Bindemittel (Chlorsilber-Gelatine-Emulsion) im Vereine mit einem nicht allzu energischen Entwickler ist in hohem Grade lichtempfindlich und dürfte nach meinen bisherigen Erfahrungen einen Rang neben der Bromsilber-Emulsion erringen.

Gemenge von Brom- und Chlorsilber zeigen kein charakteristisches Verhalten am Lichte. Ich fand sie zur Erzeugung von Lichtbildern nicht mit Vortheil verwendbar (entgegen der in photographischen Journalen öfter ausgesprochenen Ansicht), da sich die einzelnen Bestandtheile zu verschieden gegen den chemischen Entwickler verhalten; das Chlorsilber wird nämlich in seiner ganzen Masse geschwärzt, bevor das Bromsilber an den belichteten Theilen reducirt wird.

Über Dibromhydrochinon.

Von **Rudolf Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1880.)

In der vorstehenden Mittheilung über Bromoxylderivate des Benzols ist gezeigt worden, dass überschüssiges Brom in ganz verschiedener Weise auf Phenole einwirkt, je nachdem sie in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit, wie Eisessig, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. gelöst sind. Dasselbe gilt auch für das Hydrochinon.

Eine wässerige Hydrochinonlösung gibt, wie bekannt, mit Bromwasser zuerst einen Niederschlag von Chinhydronkrystallen, welche bei weiterem Zusatz des Reagens in Chinon übergehen.

Hingegen lässt sich in Eisessig gelöstes Hydrochinon sehr leicht in ein Substitutionsproduct und zwar in Dibromhydrochinon überführen.

In die heisse Lösung von 1 Theil Hydrochinon in 10 Theilen Eisessig lässt man tropfenweise 3 Theile, mit dem doppelten Volum Eisessig gemischtes Brom einfliessen. Dadurch entsteht heftiges Aufkochen, es treten reichliche Bromwasserstoffdämpfe auf. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus, desshalb muss die Flüssigkeit zur Gewinnung des Bromproductes zur Trockene verdampft werden. Die den Rückstand bildenden, braun gefärbten Krusten werden erst aus verdünntem Weingeist, sodann zur vollständigen Entfärbung mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

So dargestellt, bildet das Dibromhydrochinon lange, häufig gebogene Nadeln. Aus Benzol ist es in Körnern erhältlich. Es schmilzt bei 186°.

Die Brombestimmung ergab:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6Br_2H_4O_2$
Br.....	60·46	59·98	59.70

Dieses Dibromhydrochinon ist offenbar identisch mit jenem, welches Wichelhaus[1] durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chinon in geringer Menge neben Monobromhydrochinon erhielt, und für welches er ebenfalls den Schmelzpunkt 185—186° findet.

Behandelt man eine wässerige Lösung des Dibromhydrochinons mit Bromwasser, so erhält man einen gelben Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen umgewandelt werden kann, sublimirbar ist, bei 188° schmilzt und durch die Brombestimmung als Dibromchinon erkannt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2H_2O_2$
Br.....	60·59	60·15

Bromanil $C_6Br_4O_2$ gibt mit verdünnter Kalilauge $C_6Br_2O_2(OH)_2$ Bromanilsäure, es schien daher nicht unmöglich, dass Dibromchinon $C_6Br_2H_2O_2$ bei gleicher Behandlung in $C_6H_2O_2(OH)_2$, Dioxychinon, übergehen könnte, aus welcher Verbindung sodann vielleicht durch Reduction ein Tetraoxybenzol zu erhalten wäre.

Leider verläuft die Reaction mit verdünnter Kalilauge in ganz anderer Weise. Mit etwas Alkohol angerührtes Dibromchinon löst sich darin zu einer rothen Flüssigkeit auf. Es bildet sich, selbst bei längerem Stehen, keine Ausscheidung. Säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus, so erhält man nach dem Abtreiben des letzteren einen krystallinischen Rückstand, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol und nachher aus Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt (186°) und Bromgehalt (gefunden 59·89, berechnet 59·70) des Dibromhydrochinons zeigt.

Es verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Gleichung:

$$\underbrace{3C_6Br_2H_2O_2}_{\text{Dibromchinon}} + 2H_2O = \underbrace{2C_6Br_2H_2(OH)_2}_{\text{Dibromhydrochinon}} + \underbrace{C_6Br_2O_2(OH)_2}_{\text{Bromanilsäure}}$$

Die Bromanilsäure, welche wie die Gleichung lehrt, in weit geringerer Menge entsteht als das Dibromhydrochinon, konnte

[1] Berl. Ber. XII. 1500.

nicht isolirt werden, die tiefrothe Färbung der kalischen Lösung des Dibromchinons deutet aber auf ihre Gegenwart.

In gleicher Weise lässt sich die von Carius[1] beobachtete Zerlegung des Dichlorchinons mit Kalilauge deuten. Er erhielt Dichlorhydrochinon und „feine, rothe Prismen eines Kalisalzes, dessen weinrothe Lösung durch Salzsäure rothe Prismen einer nicht näher untersuchten Säure ausscheidet".

Beim Vermischen von Dibromchinon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Hydrochinonlösung scheidet sich sofort bromfreies Chinhydron ab. Dies stimmt mit Wichelhaus'[2] Angaben über das Verhalten von Chlor- und Bromsubstitutionsproducten des Chinons und Hydrochinons gegen Hydrochinon und Chinon überein. Bei weitem nicht so glatt verläuft die Einwirkung von Chinon auf Dibromhydrochinon, man erhält einen braunen, unkrystallisirbaren, von Chinhydron verschiedenen Niederschlag.

Bei der Bereitung des Dibromhydrochinons kann man statt der Essigsäure nicht etwa concentrirte Salzsäure als Lösungsmittel des Hydrochinons benützen. Man erhält dann Substitutionsproducte des Chinons, welche zugleich Brom und Chlor enthalten.

Offenbar wird durch die Einwirkung des Broms zuerst Chinon gebildet, welches sich dann, wie bekannt, durch Addition von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Monochlor- oder Monobromhydrochinon verwandelt. Diese Körper werden weiter durch das im Überschusse zugesetzte Brom zu den entsprechenden Chinonen oxydirt, welche wieder die Fähigkeit besitzen, Halogenwasserstoff zu addiren u. s. w., bis sämmtliche Wasserstoffatome substituirt sind.

Ein Gemenge von Brom und Bromwasserstoffsäure würde Bromanil geben, im vorliegenden Falle konnten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei verschiedenen Operationen hauptsächlich zwei Producte isolirt werden: Trichlormonobromchinon und Dichlordibromchinon.[3]

---

[1] Neues Handwörterbuch der Chemie. II. 562.

[2] L. c.

[3] Ein Dichlordibromchinon ist bereits von A. Krause (Berl. Ber. XII. 47) aus Paraphenylendiamin erhalten worden.

Beide sind dem Bromanil in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

Zur Bestimmung des Chlors neben Brom wurde mit Ätzkalk geglüht, unter den gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Der Niederschlag wurde gesammelt, geschmolzen und gewogen und sodann behufs Ersetzung des Bromes durch Chlor im Chlorstrome erhitzt und wieder gewogen.

Aus den gefundenen Daten berechneten sich folgende Zahlen:

Trichlormonobromchinon.

	Gefunden	Berechnet für $C_6BrCl_3O_2$
C	24·23	24·79
Br	27·93	27·54
Cl	36·02	36·66
O	—	11·01

Dichlordibromchinon.

	Gefunden	Berechnet
C	20·69	21·49
Br	48·21	47·76
Cl	21·02	21·19
O	—	9·55

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass L. Prunier[1] in seiner Arbeit über den Quercit einige Körper beschreibt, welche er für Bromderivate des Hydrochinons und Chinons hält. Der niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindungen (die als $C_6H_2Br_2O_2$ bezeichnete schmilzt bei 88°, eine andere von der Formel $C_6Br_3HO_2$ bei 118°) lässt jedoch Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung entstehen und macht eine Revision der sonst so werthvollen Arbeit in dieser Richtung wünschenswerth.

[1] Ann. de Chim. et de Phys. 15. 1.

Über Bromoxylderivate des Benzols.

Zweite Abhandlung.

Von **Rudolf Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 10 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1880.)

„Bromoxylderivate" habe ich in meiner ersten Mittheilung[1] über diesen Gegenstand jene Producte genannt, welche bei der Behandlung einiger Phenole mit Brom bei Gegenwart von Wasser entstehen und mich dadurch in directen Widerspruch mit Liebermann und Dittler gestellt, welche in ihrer ausführlichen Untersuchung des Pentabromresorcins und Pentabromorcins[2] diese Körper als Bromadditionsproducte gebromter Chinone bezeichneten. Ich habe mich seither bemüht, neue, und wie ich hoffe, überzeugende Beweise für meine Auffassung beizubringen. Dies soll im ersten Theile der vorliegenden Abhandlung geschehen, der zweite enthält einige ergänzende Beobachtungen über das Tribromphenolbrom, sowie die Beschreibung mehrerer, noch nicht bekannter Bromproducte dieser Classe.

Pentabromresorcin

$$Br_2 . C_6Br_3H = O_2 = O_2 = C_6Br_3H . Br_2$$

ist die Formel, welche Liebermann und Dittler für das Pentabromresorcin aufgestellt haben. Sie begründen sie hauptsächlich damit, dass dasselbe beim Erhitzen in freies Brom und einen krystallisirten Körper von der empirischen Formel $C_6Br_3HO_2$ zerfällt, welchen sie für

$$C_6Br_3H = O_2 = O_2 = C_6Br_3H,$$

[1] Wien. Akad. Berichte 1879, II, Mai-Heft. — Ann. Chem. Pharm. 199·127.

[2] Ann. Chem. Pharm. 169·252.

Tribromresochinon halten. Die Bildung einer so constituirten Verbindung aus Pentabromresorcin wäre auch, wie ich bereits gezeigt habe, ebenso leicht erklärlich, wenn man das Pentabromresorcin als Tribromresorcinbrom $C_6Br_3H.(OBr)_2$ bezeichnet.

Es hat sich aber herausgestellt, dass der durch Bromabspaltung aus dem Pentabromresorcin erhaltene Körper noch eine Eigenschaft besitzt, welche nach Liebermann und Dittler nur Bromadditionsproducten eigenthümlich ist.

Sie sagen nämlich (l. c. pag. 255): „Nichtsdestoweniger haben neue, von uns aufgefundene Reactionen, z. B. die leichte Bromabspaltung aus den Bromverbindungen den Charakter dieser Substanzen als Additionsproducte auf das Entschiedenste bestätigt."

Diese Zerlegung findet beim Pentabromresorcin bei 157 bis 160° statt, beim sogenannten Tribromresochinon muss man allerdings auf eine um 60° höhere Temperatur bringen, dann tritt die Bromabgabe ebenso regelmässig ein.

Die Versuche wurden genau so wie beim Tribromphenolbrom[1] ausgeführt. Je 1—2 Gramm der Substanz wurden im Paraffinbade auf 220—230° erhitzt, das auftretende Brom in Jodkaliumlösung eingeleitet und das ausgeschiedene Jod durch Titration mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt.

	I.	II.	Berechnet für Abspaltung von 1 Br aus $C_6Br_3HO_2$
Br	19·69	21·32	23·19
Rückstand im Kölbchen	79·85	78·54	76·81
	99·54	99·86	100·—

Die Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten ist weit davon entfernt, scharf zu sein, die Differenzen sind aber nicht beträchtlich grösser als die bei der Spaltung des Pentabromresorcins oder Tribromphenolbromes beobachteten.

Demnach gibt ein Molekül der Verbindung (wenn man noch die empirische Formel $C_6Br_3HO_2$ beibehält) ein Atom Brom ab. Bromwasserstoff tritt bei dieser Zerlegung nicht auf.

[1] L. c.

Vor der Auffindung dieser weiteren Bromabspaltung musste das „Tribromresochinon“ in eine Körpergruppe mit dem aus Tribromphenolbrom erhaltenen Hexabromphenochinon[1] gestellt werden, obwohl die beiden Körper ganz verschiedene Eigenschaften besitzen. Während der erstere leicht krystallisirt und z. B. in Äther vollständig unlöslich ist, bildet der andere eine amorphe, in Äther leicht lösliche Masse. Die Untersuchung des beim Erhitzen des „Tribromresochinones“ auf 220—230° verbleibenden Rückstandes löst diesen Widerspruch. Auch hier findet sich eine unkrystallisirbare, durchscheinende, firnissartige Masse, die nur etwas tiefer gelb gefärbt ist, als die aus dem Tribromphenolbrom erhaltene. Sie ist ebenfalls in Äther leicht löslich. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, weil die Reinigung zu grosse Schwierigkeiten bot.

Verhalten gegen Alkohol und Essigsäure. Keiner der bisher bekannten, pentabromresorcinähnlichen Körper löst sich unverändert in Alkohol auf. Über das diesbezügliche Verhalten des Tribromphenolbromes habe ich bereits berichtet. Ganz ähnlich verhält sich das Pentabromresorcin selbst.

Erwärmt man es mit seinem gleichen Gewichte absoluten Alkohols, so tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und die Flüssigkeit bleibt auch nach Entfernung der Flamme so lange im Sieden, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt Tribromresorcin aus. Die alkoholische Mutterlauge enthält einen öligen Körper, welcher wahrscheinlich durch Einwirkung der losgelösten Bromatome auf Alkohol entstanden ist.

Das „Tribromresochinon“ löst sich erst bei andauerndem Kochen in Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt nichts aus, die Flüssigkeit enthält harzige Zersetzungsproducte.

Auch von Eisessig, sowie von Essigsäureanhydrid wird das „Tribromresochinon“ mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten häufig grüne,

[1] Der Name dieser Verbindung ist dem des Liebermann'- und Dittler'schen Tribromresochinons nachgebildet. Die Bezeichnung beider Körper ist, wie ich nunmehr selbst zugeben muss, keine sehr glückliche, da sie leicht zu Verwechslungen ihrer bisher allerdings noch unbekannten Mutter-substanzen mit dem Phenochinon Wichelhaus' und dem Resochinon Nietzki's (Berl. Ber. XII. 1982) führen kann.

metallisch glänzende Nadeln eines Farbstoffes aus, welche, mit Kalilauge zusammengebracht, eine erst prächtig blaue, dann dunkelbraune Lösung geben. In dieser wie in fast allen anderen Reactionen zeigt es eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Cedriret (Coerulignon).

Es löst sich wie dieses in concentrirter Schwefelsäure mit schöner, kornblumenblauer, ziemlich beständiger Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein purpurfarbiger Niederschlag. In Phenol ist es schon in der Kälte leicht und zwar mit brauner Farbe löslich.

Reduction mit Schwefelwasserstoff. Eine weitere charakteristische Reaction der Bromoxylderivate findet sich in der Einwirkung reducirender Agentien, welche mit der grössten Leichtigkeit das in der Bromoxylgruppe enthaltene Brom durch Wasserstoff substituiren. So hat schon Stenhouse[1] Pentabromresorcin mit Jodwasserstoffsäure in Tribromresorcin übergeführt, dieselbe Wirkung erzielte ich bei allen Bromoxylderivaten mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorürlösung.

Dass auch weniger energische Reductionsmittel in gleicher Weise wirken, zeigt das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Stellt man z. B. in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen eine warmgesättigte Lösung von Pentabromresorcin her, und leitet getrocknetes Schwefelwasserstoffgas ein, so entweichen sofort Ströme von Bromwasserstoffsäure. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet, nach dem Erkalten krystallisirt reichlich Tribromresorcin aus. Eine Substituirung der drei restlichen Bromatome durch Wasserstoff findet auch bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases nicht statt.

Um „Tribromresochinon“ mit Schwefelwasserstoff zu reduciren, übergiesst man es in fein gepulvertem Zustande mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol und leitet in die am Wasserbade erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Das suspendirte, gelbe Tribromresochinon wird sehr rasch in ein weisses Pulver verwandelt, welches auf einem Filter gesammelt und in siedendem Eisessig gelöst wird. Beim Erkalten erhält man die langen, weissen Nadeln derselben Bromverbindung, welche ich als

[1] Ann. Chem. Pharm. 163·174.

Reductionsproduct des Tribromresochinones mit Zinn und Salzsäure bereits beschrieben habe und die auch H. Claassen[1] durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali erhalten hat.

Claassen hält sie für Dibromresochinon $C_6Br_2H_2O_2$; ich wurde durch ihre physikalischen Eigenschaften und die Überführbarkeit in Diphenyl[2] veranlasst, sie als Tetrabromdiresorcin

$$\begin{matrix} C_6HBr_2(OH)_2 \\ | \\ C_6HBr_2(OH)_2 \end{matrix}$$

zu bezeichnen. Seitdem haben Barth und Schreder aus der Resorcin-Natronschmelze ein neues Diresorcin isolirt. Um Verwechslungen vorzubeugen, nenne ich desshalb das Diresorcin, welches dem aus „Tribromresochinon" erhaltenen Bromproducte zu Grunde liegt, β-Diresorcin und dieses selbst Tetrabrom-β-Diresorcin.

Gegen die Ansicht Claassen's, somit gegen die chinonartige Natur dieses Körpers spricht schon der Umstand, dass er in verdünnter Kalilauge leicht löslich und daraus unverändert fällbar ist. Zum überzeugenden Nachweise der Hydroxylgruppen wurde das Acetylproduct dargestellt.

Acetyltetrabrom-β-Diresorcin. Kocht man nach Liebermann's Acetylirungsmethode 5 Gr. der Substanz mit ebensoviel entwässertem Natriumacetat und einem Überschusse von Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler und verdünnt sodann mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus viel absolutem Alkohol in Form durchsichtiger kurzer Nadeln erhalten werden kann.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_2Br_4(O.C_2H_3O)_4$
C	33·85	34·19
H	2·17	1·99
Br.....	46·04	45·58
O	—	18·24

[1] Inaug. Dissert. Göttingen 1878.

[2] Wien. Akad. Berichte 1878, II, October-Heft.

Das Tetraacetyltetrabrom-β-Diresorcin schmilzt bei 195° C.; es ist unlöslich in kalter Kalilauge, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabrom-β-Diresorcin wird wie alle Phenole durch Brom bei Gegenwart von Wasser verändert. Giesst man seine concentrirte alkoholische Lösung in viel Wasser ein, so scheidet es sich in Form eines ausserordentlich voluminösen, rein weissen Niederschlages ab. Derselbe wird von überschüssigem Bromwasser zu tiefgelben Flocken zusammengeballt, welche nach dem Trocknen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Beim Erwärmen schmelzen sie unter Bromabgabe.

Die beiden, noch an den Benzolringen des Tetrabrom-β-Diresorcins haftenden Wasserstoffatome sind durch Brom nicht mehr leicht ersetzbar. Denn löst man den genannten Körper in einer Mischung von Äther und Eisessig auf und versetzt mit überschüssigem, gleichfalls in Eisessig gelöstem Brom, so findet keine Einwirkung mehr statt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels am Wasserbade hinterbleibt ein brauner Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus Eisessig den unveränderten Bromgehalt des Tetrabromdiresorcins zeigt.

	Gefunden	Berechnet
Br	60·55	59·92

Dieses Verhalten berechtigte zu der Erwartung, dass das dem Tetrabrom-β-Diresorcin zu Grunde liegende Diresorcin bei der Bromirung in ätherischer Lösung ebenfalls nur ein Tetrabromproduct geben werde.

Zu vergleichenden Versuchen liegt von drei theoretisch möglichen symmetrischen Diresorcinen nur das schon oben erwähnte Barth'- und Schreder'sche vor.

Der Vollständigkeit halber wurde auch noch das von Schreder[1] aus dem Sappanholze dargestellte Sappanin in die

---

[1] Berl. Ber. 5·572.

Untersuchung einbezogen, weil ihm wahrscheinlich die Formel eines unsymmetrischen Diresorcines zukommt.

Diresorcin Barth's und Schreder's. Zur Darstellung des Diresorcins wurden 50 Gr. Resorcin genau nach der Angabe der Entdecker mit Ätznatron verschmolzen.[1] Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis der grösste Theil des Resorcins oxydirt war. Man erkennt dies am leichtesten, wenn man einen kleinen Theil der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Äther ausschüttelt und die ätherische Schichte auf einem Uhrglase abdunstet. So lange noch vorwiegend Resorcin vorhanden ist, hinterbleibt ein das ganze Uhrglas überziehender, strahlig krystallinischer, leicht schmelzbarer Rückstand. Hat hingegen die Oxydation bereits stattgefunden, so ist dieser nunmehr zum grössten Theile aus Phloroglucin bestehende Rest körnig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar.

Die Operation dauert je nach der Grösse der Flamme und der Menge des in Arbeit genommenen Resorcins oft weit länger als 25 Minuten.

Zur Gewinnung des Diresorcins aus der Schmelze konnte ein etwas abgeändertes Verfahren eingeschlagen werden.

Der dickliche Extract, welcher nach Abkochen des nach Barth' und Schreder's Angabe erhaltenen Ätherauszuges verblieb, wurde mit dem doppelten Volumen heissen Wassers versetzt und zur vollständigen Vertreibung des Äthers einige Zeit am Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt die ganze Menge Diresorcin mit einem grossen Theile des Phloroglucins aus. Man trennt von der Mutterlauge und krystallisirt zweimal aus Wasser um. Es ist dabei leicht, die Verdünnung so zu treffen, dass sich fast alles Diresorcin in Nadeln ausscheidet, während das Phloroglucin in Lösung bleibt. Die Ausbeute betrug 0·8 Gramm.

Da das Diresorcin in Eisessig fast unlöslich ist, wurde es zum Zwecke der Bromirung in Äther gelöst und mit einer ebenfalls ätherischen Bromlösung versetzt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand zu seiner Reinigung mit Eisessig gekocht. Derselbe nahm nur eine ganz geringe Menge

[1] Berl. Ber. 12.

einer färbenden Substanz auf, das gebromte Diresorcin war darin vollständig unlöslich, zeigte sich also schon wesentlich verschieden vom Tetrabrom-β-Diresorcin. Der bei der Auskochung mit Eisessig erhaltene Rückstand war rein weiss und bestand, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, aus vollkommen homogenen, durchsichtigen Körnern.

Da sich das Acetylderivat des Tetrabrom-β-Diresorcins vermöge seines scharfen Schmelzpunktes weit besser als seine Muttersubstanz zur Vergleichung eignet, wurde auch das nunmehr erhaltene Bromproduct durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt. Hier bildete sich erst nach längerem Kochen eine klare Lösung, aus welcher sodann das Acetylproduct durch Wasserzusatz ausgeschieden wurde. Zum Umkrystallisiren eignete sich am besten absoluter, mit etwas Eisessig versetzter Alkohol. In Alkohol allein ist die Verbindung fast unlöslich.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}Br_6(O.C_2H_3O)_4$
C	27·81	27·91
H	1·69	1·40
Br.....	56·29	55·81
O	—	14·88

Diesen Zahlen entspricht die dem Tetraacetylhexabromdiresorcin zukommende Formel $C_{12}Br_6(O.C_2H_3O)_4$.

Es schmilzt bei circa 259° C., also um mehr als 60 Grade höher als Tetraacetyltetrabrom-β-Diresorcin. Mithin ist der durch Reduction des sogenannten Tribromresochinons erhaltene Körper kein Derivat des von Barth und Schreder entdeckten Diresorcins.

Sappanin. Herr Dr. Schreder war so freundlich, mir einige Gramme Sappanin zur Verfügung zu stellen. Bei der Bromirung dieser Verhindung in Eisessiglösung muss man sehr vorsichtig jeden Überschuss an Brom vermeiden, da sonst leicht vollständige Zersetzung eintritt und sich ein ganz dunkelgefärbtes Product in harzigen Tropfen abscheidet. Die bei günstigem Verlaufe der Operation klar gebliebene Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

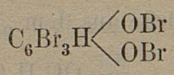
Auf diese Weise erhält man braungefärbte Nadeln eines bei 230° C. schmelzenden Bromproductes, welches sich durch seine grosse Löslichkeit in Eisessig, insbesondere aber schon durch die Analyse leicht vom Tetrabrom-β-Diresorcin unterscheiden lässt.

Die Brombestimmung ergab nämlich:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_5Br_5O_4$
Br	64·96	65·25

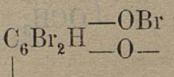
Mithin liegt ein Pentabromsappanin vor.

Formel des sogenannten Tribromresochinons. Es ist leicht, die sämmtlichen beschriebenen Reactionen zu deuten, wenn man das Pentabromresorcin als Tribromresorcinbrom auffasst.

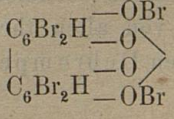


gibt beim Erhitzen zwei Atome Brom ab, dabei entsteht ein Körper, welcher durch sein Verhalten bei weiterem Erhitzen, gegen Alkohol, Essigsäure und reducirende Agentien noch als Bromoxylderivat charakterisirt ist, und zwar lehren die analytischen Belege, dass er auf die empirische Formel $C_6Br_3HO_2$ noch eine Bromoxylgruppe enthält. Folglich kann nur das eine der beim Erhitzen des Pentabromresorcins freiwerdenden Bromatome seinen Bromoxylgruppen entstammen, das zweite muss den am Benzolringe direct haftenden angehört haben.

Dadurch entstehen Reste von der Form

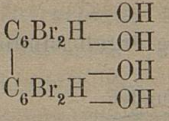


die dann zu je zweien zu Liebermann's und Dittler's „Tribromresochinon" zusammentreten, welches mithin als Diphenylderivat



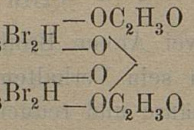
aufzufassen ist.

Diese Formel erklärt auf die ungezwungenste Weise die beobachtete Abspaltung Eines Bromatomes aus $C_6Br_3HO_2$ beim Erhitzen auf 220—30° und die leichte Reducirbarkeit zu Tetrabrom-β-Diresorcin:

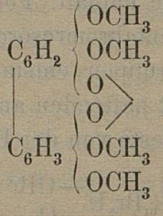


Auch für die Entstehung des, in allen seinen Reactionen dem Cedriret sehr ähnlichen Farbstoffes beim Kochen des „Tribromresochinons" mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid, ergibt sich leicht eine Erklärung mit Hilfe dieser Formel, wenn man gleichzeitig das von Claassen[1] studirte Verhalten des Pentabromresorcins gegen Essigsäureanhydrid in Betracht zieht. In diesem letzteren Falle wird nämlich das Brom der beiden Bromoxylgruppen durch Acetyl ersetzt, und Tribromacetylresorcin erhalten.

In gleicher Weise würde aus dem „Tribromresochinen":



entstehen können, ein Körper, welcher unläugbar eine dem Cedriret



ähnliche Structur besitzt.

Für die veränderte Formel des durch Erhitzen aus dem Pentabromresorcin unter Bromabspaltung entstehenden Körpers passt somit die Bezeichnung Tribromresochinon nicht mehr. Ich schlage als den einfachsten und von allen theoretischen Speculationen unabhängigsten den Namen Debrompentabromresorcin vor.

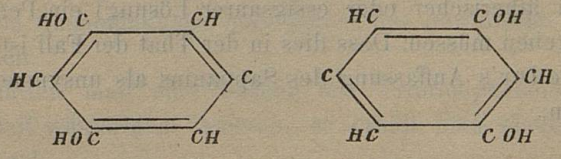
---

[1] L. c. pag. 18.

Formel der Diresorcine und des Tribromresorcins. Im Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ sind nur drei an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome bei gewöhnlicher Temperatur durch Brom ersetzbar. Alle drei sind in das Diresorcin Barth' und Schreder's unverändert übergegangen, was sich aus der oben beschriebenen Bildung des Hexabromdiresorcins folgern lässt. Durch die Diphenylbindung ist somit der vierte, schwer angreifbare Wasserstoff verdrängt worden.

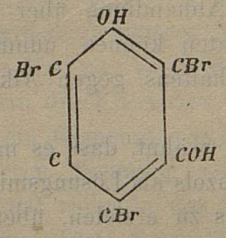
Die genannten Forscher halten ihr Diresorcin für

Fig. 1.



Tribromresorcin wäre demnach:

Fig. 2.



Damit im Einklange stehen die Formeln des Tribromphenols [1] und Tribromphloroglucius:

Fig. 3.

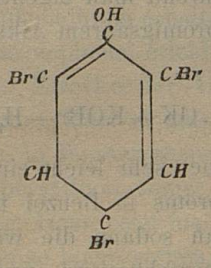
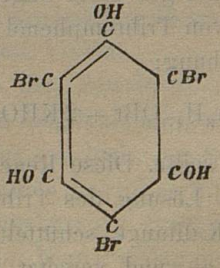


Fig. 4.



[1] Wurster und Nölting. Berl. Ber. 7, 1564.

Im Tetrabrom-β-Diresorcin ist aber die Diphenylbindung in Folge des Austrittes zweier ursprünglich zwei Molekülen Tribromresorcin angehöriger Bromatome entstanden, es bleibt also an den Benzolringen gerade jener vierte, nicht leicht substituirbare Wasserstoff zurück. Daraus erklärt es sich, dass das Tetrabrom-β-Diresorcin nicht höher bromirt werden kann.

Denkt man sich die Entstehung des Sappanins in der Weise, dass aus einem Molekül Resorcin ein durch Brom leicht ersetzbares aus einem anderen das schwer angreifbare Wasserstoffatom austritt, so wird es bei der Behandlung mit überschüssigem Brom (in ätherischer oder essigsaurer Lösung) ein Pentabromproduct geben müssen. Dass dies in der That der Fall ist, spricht für Schreder's Auffassung des Sappanins als unsymmetrisches Diresorcin.

Tribromphenolbrom.

Die in der ersten Abhandlung über Bromoxylderivate des Benzols gegebenen Daten können nunmehr noch durch die Beschreibung des Verhaltens gegen Alkalien und Ammoniak ergänzt werden.

Es sei auch noch erwähnt, dass es mir gelungen ist, durch Anwendung heissen Benzols als Lösungsmittel grössere Krystalle des Tribromphenolbroms zu erzielen, über deren Messung Herr Professor Ditscheiner seinerzeit berichten wird.

Verhalten gegen Ätzkali und Ammoniak. Gepulvertes Tribromphenolbrom wird selbst von erwärmten, concentrirten Laugen fast gar nicht angegriffen, während man eigentlich die Bildung von Tribromphenol und unterbromigsaurem Alkali nach der Gleichung:

$$C_6Br_3H_2 . OBr + 2\,KHO = C_6Br_3H_2 . OK + KOBr + H_2O$$

erwarten sollte. Diese Reaction tritt aber sehr leicht ein, wenn man eine Lösung des Tribromphenolbroms in Benzol mit verdünnter Kalilauge schüttelt. Zieht man sodann die wässerige Schichte ab und versetzt sie mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, den man nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

oder Eisessig an Krystallform, Schmelzpunkt und Bromgehalt leicht als Tribromphenol erkennt.

Auch diese Reaction lässt sich, wie mir scheint, mit den von Liebermann und Dittler für das Pentabromresorcin und ähnliche Körper aufgestellten Formeln durchaus nicht in Einklang bringen.

In der Hoffnung, nach der Gleichung

$$C_6Br_3H_2 . OBr + NH_3 = HBr + C_6Br_3H_2 . O . NH_2$$

zu einem hydroxylaminähnlichen Körper zu gelangen, behandelte ich sowohl festes, als in Benzol gelöstes Tribromphenolbrom mit trockenem Ammoniakgase, ohne jedoch das gewünschte Resultat zu erzielen.

Schüttelt man eine Lösung des Tribromphenolbroms in Benzol mit wässerigem Ammon, so erhält man ebenfalls Tribromphenol.

Tetrabromphenolbrom. $C_6Br_4H . OBr$.

Zur Beschaffung grösserer Mengen Tetrabromphenols ist es nicht mehr nöthig, die Körner'sche Methode[1] einzuschlagen, bei deren Befolgung man durch Erhitzen von Tribromphenol mit Brom auf 170—180° ein Gemenge von Tri-, Tetra- und Pentabromphenol erhält, deren Trennung sehr schwierig und zeitraubend ist. Man benützt vielmehr das Verhalten des Tribromphenolbroms gegen concentrirte Schwefelsäure, um sofort vollständig reines Tetrabromphenol zu erhalten.

Zu einem Versuche wurden z. B. 50 Grm. Salicylsäure in Arbeit genommen und daraus 102 Grm. umkrystallisirtes, reines Tribromphenolbrom erhalten. Bei der Umwandlung dieses letzteren in Tetrabromphenol erleidet man keinen Verlust.

Zum Zwecke der Überführung des Tetrabromphenols in sein Bromoxylderivat muss man es in möglichst fein vertheiltem Zustande in Wasser suspendiren. Dies geschieht am leichtesten durch Übersättigen seiner sehr verdünnten kalischen Lösung mit Salzsäure. Dann setzt man sofort überschüssiges Bromwasser zu. Man lässt so lange stehen, bis sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hat, sammelt ihn dann auf einem Leinwandfilter,

[1] Ann. Chem. Pharm. 137·199.

presst ihn stark und krystallisirt ihn, unbekümmert um die noch anhaftende geringe Menge Wassers aus Schwefelkohlenstoff und sodann ein zweites Mal aus Chloroform um.

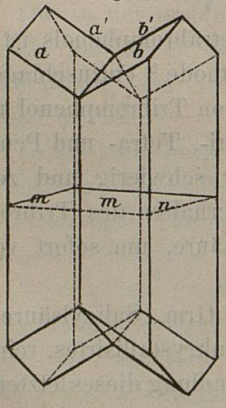
Die Zusammensetzung wurde, wie erwartet, zu C_6Br_5HO gefunden:

	Gefunden	Berechnet für C_6Br_5HO
C	14·37	14·72
H	0·41	0·20
Br	81·95	81·80
O	—	3·27

Das Tetrabromphenolbrom schmilzt bei 121° C. Es ist schön gelb gefärbt und bildet oft zolllange, keilförmige Platten.

Die Krystallgestalt ist nach Herrn Prof. Ditscheiner's Bestimmungen die folgende:

Fig. 5.



Monoklinische Vierlinge.

Beob. Flächen.

$a = 111$ $m = 010$

$a' = 1\bar{1}1$ $n' = 100$

$mn = 90°$

$aa' = bb' = 73°\ 8'$

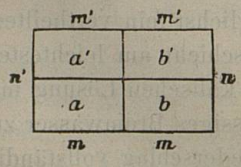
$ma = mb = 53°26'$

$ab = 66°\ 22'$

$a'b' = 66°\ 22'$

$bn = an' = b'n = a'n' = 113°\ 29'$

Fig. 6.



Gegen Reagentien verhält es sich dem Tribromphenolbrom vollständig analog.

Durch Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure wird es leicht in Tetrabromphenol zurückverwandelt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure schmilzt es anfangs unverändert, steigert man aber die Temperatur unter beständigem Schütteln auf 150° C., so ballt es sich wieder zu festen Klumpen zusammen. Man giesst das erkaltete Gemenge in viel Wasser aus, filtrirt ab,

wäscht und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. Man erhält auf diese Weise schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkte 222°. Sie sind in verdünnter Kalilauge leicht löslich.

Die Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_6Br_5HO
Br.....	81·30	81·80

Dieser Körper ist somit identisch mit Pentabromphenol (Körner l. c.) und durch molekülare Umlagerung aus dem Tetrabromphenolbrom entstanden:

$$C_6Br_4H.OBr = C_6Br_5.OH$$

Pentabromphenolbrom oder Hexabromphenol.

$C_6Br_5.OBr.$

Zur Bereitung des Pentabromphenols kann man entweder die eben angeführte Reaction oder ebenso vortheilhaft die für diesen Fall vortreffliche Körner'sche Methode benützen. Erhitzt man Tribromphenol im zugeschmolzen Rohre mit einem Überschusse von Brom durch 48 Stunden auf 220° oder höher, so erhält man fast ausschliesslich Pentabromphenol, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht rein zu erhalten ist.

Für die Darstellung des Hexabromphenols ist dem für das Tetrabromphenolbrom Gesagten nicht's Neues hinzuzufügen.

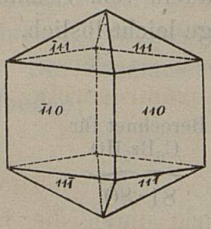
Das Hexabromphenol bildet körnige Krystalle von rein gelber Farbe. Es schmilzt bei 128° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_6Br_6O
C	12·73	12·68
Br.....	84·54	84·50
O	—	2·82

Die Krystalle wurden von Herrn Professor Ditscheiner gemessen.

Fig. 7.



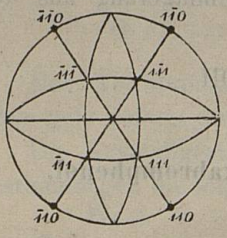
Prismatisch.

$a : b : c = 1 : 0{\cdot}8200 : 0{\cdot}4398$

Beob. Flächen : 111.110

	beob.	ber.
$110.\bar{1}10 =$	77°40′	*
$111.1\bar{1}1 =$	60 56	*
$111.\bar{1}11 =$	48 26	48°10′
$110.111 =$	49 25	49 33
$111.\bar{1}\bar{1}1 =$	80 40	80 56
$110.1\bar{1}0 =$	—	102 20

Fig. 8.



In kaltem Alkohol löst sich Hexabromphenol nicht auf, beim Kochen bildet sich Pentabromphenol.

Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Pentabromphenol neben Tribromanilin.

Kalte Kalilauge greift es nicht an, kochende zersetzt es in ein bromoformartig riechendes Öl, einen ungelösten gelben Rückstand und einen aus der kalischen Flüssigkeit durch Säuren in Form weisser Flocken ausfällbaren Körper.

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure erfolgt sehr träge.

Beim Erwärmen über seinen Schmelzpunkt gibt das Hexabromphenol Brom ab und hinterlässt eine firnissartige, blasige Masse, die bei weiterem Erhitzen wieder schmilzt und sich dann unter Bildung eines krystallinischen Sublimates zersetzt.

Für die Entstehung der beschriebenen Bromderivate des Phenols lässt sich folgende Reihe aufstellen:

Phenol gibt mit überschüssigem Bromwasser

$C_6Br_3H_2 . OBr$ Tribromphenolbrom.

Dieses verwandelt sich beim Schmelzen unter Schwefelsäure in

$C_6Br_4H . OH$ Tetrabromphenol.

Geht mit Bromwasser über in

$C_6Br_4H . OBr$ Tetrabromphenolbrom.

Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure

$C_6Br_5 . OH$ Pentabromphenol,

welches endlich bei weiterer Behandlung mit Bromwasser

$C_6Br_5 . OBr$ Hexabromphenol

bildet.

Tetrabromresorcinbrom oder Hexabromresorcin.

$C_6Br_4(OBr)_2$.

Auch im Resorcin lassen sich alle sechs Wasserstoffatome durch Brom ersetzen. Es gelingt dies leicht durch die Einwirkung überschüssigen Bromwassers auf fein vertheiltes Tetrabromresorcin.

Nach der Angabe Claassen's (l. c. pag. 21) kann man sich grössere Mengen Tetrabromresorcins leicht durch Erhitzen von Pentabromresorcin mit Schwefelsäure darstellen. Das Product dieser Reaction ist neben einer geringen Menge in Lösung gegangenen und beim Erkalten auskrystallisirenden Tetrabromresorcins, eine harzartige, unter Wasser schmelzbare, ganz dunkel gefärbte Masse, welche sehr beträchtliche Quantitäten Tetrabromresorcin an siedenden verdünnten Alkohol abgibt. Will man eine gute Ausbeute erzielen, so muss man sehr oft extrahiren, was am besten mit den Mutterlaugen der bereits auskrystallisirten Partien geschieht.

Eine Erklärung für diese Bildung des Tetrabromresorcins hat Claassen nicht gegeben. Mir scheint sie darin zu liegen, dass das Pentabromresorcin beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine molekulare Umwandlung in die Verbindung

$$C_6Br_4 \begin{matrix} -OBr \\ -OH \end{matrix}$$

erleidet, gerade so, wie sich unter diesen Bedingungen $C_6Br_3H_2 . OBr$ in $C_6Br_4H . OH$ verwandelt. Wie alle Bromoxylderivate müsste dann auch dieser Körper beim Kochen mit Alkohol in das entsprechende Bromderivat, in diesem Falle $C_6Br_4 . (OH)_2$ übergehen. Dafür spricht auch der Umstand, dass aus der erwähnten harzartigen Substanz, nachdem man sie von der aus der Schwefelsäure auskrystallisirten, geringen Tetrabromresorcinmenge getrennt hatte, durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform keine weiteren, irgend erheblichen Quantitäten dieses Körpers gewonnen werden konnten.

Der Schmelzpunkt des Tetrabromresorcins wurde zu 167° C. gefunden (163° nach Claassen).

Hexabromresorcin wird in derselben Weise wie Tetra- und Pentabromphenolbrom bereitet.

Es schmilzt bei 136° C.

Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_6O_2$
C	12·31	12·33
Br.....	81·87	82·19
O	—	5·48

Die Krystallform des Hexabromresorcins ist nach Herrn Prof. Ditscheiner's Messungen:

Fig. 9.

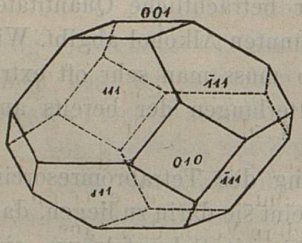
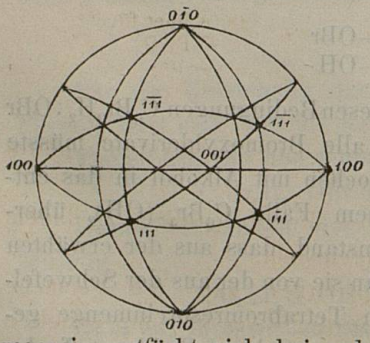


Fig. 10.



Schiefprismatisch.

$a : b : c = 0{\cdot}9835 : 1 : 1{\cdot}6873$

$XZ = 85°36'$

Beob. Flächen: 100.010.001 111.$\bar{1}$11.

	beob.	ber.
111.100	= 50° 2′	*
111.$\bar{1}$11	= 82 30	*
111.001	= 70 6	*
100.001	= 93 57	94°24′
111.$\bar{1}$11	= 82 20	82 22
001.$\bar{1}$11	= 65 6	64 45
$\bar{1}$11.$\bar{1}$11	= 77 58	78 20
111.010	= 48 50	48 45
$\bar{1}$11.010	= 51 2	50 50

Die Dichte bei 16·5° C. ist 3·188.

Fein gepulvertes Hexabromresorcin entfärbt sich bei anhaltendem Kochen mit Zinn und Salzsäure, ohne sich zu lösen. Das Reductionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in rein weisse Nadeln

verwandelt. Sie erwiesen sich als Tetrabromresorcin und zeigten wieder den Schmelzpunkt 167° C.

Auch das Hexabromresorcin ist in Alkohol nicht unzersetzt löslich.

Von verdünnter Kalilauge wird es unter Zurücklassung eines ölartigen Körpers, wahrscheinlich Bromoform, gelöst.

Verhalten anderer Phenole gegen Bromwasser. Man kann die bis jetzt allgemein giltige Regel aufstellen, dass die Einwirkung überschüssigen Bromwassers auf Phenole mit der Bildung der durch gewöhnliche Substitution entstandenen Bromphenole nie ihr Ende erreicht. Nicht immer entstehen aber Bromoxylderivate, in vielen Fällen sind die letzten Producte der Reaction complicirtere, noch wenig studirte Körper, wie sie z. B. von Stenhouse aus dem Brenzkatechin und Pyrogallol erhalten wurden.

Hydrochinon und seine Bromderivate werden in Chinon, respective in gebromte Chinone übergeführt.

Das Phloroglucin gibt ein Bromderivat von der Formel C_6Br_9HO,[1] das Phlorobromin. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Chloroform schieden sich einmal aus den Mutterlaugen des farblosen Phlorobromins einige tief gelbe, compacte, leicht verwitternde Krystalle einer andern Verbindung aus, deren Menge leider nur zu einer Brombestimmung ausreichte.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_6O_3$
Br.....	81·02	80·00

Der Körper ist demnach wahrscheinlich Hexabromphloroglucin.

Es ist mir bisher nicht gelungen, die Bedingungen zu finden, unter denen es in grösserer Menge entsteht.

Auch mit den beiden Naphtolen habe ich Versuche angestellt, indem ich die zuerst in der Eisessiglösung erzielten

---

[1] Wien. Akad. Berichte 1877, II, Juni-Heft.

Dribromproducte[1] in fein vertheiltem Zustande mit Bromwasser behandelte. Es entstanden dabei schmierige, nicht leicht zu reinigende Substanzen.

In der Hoffnung, dass sich die Monomethyläther der Dioxybenzole dem Phenol ähnlich verhalten würden, weil sie wie dieses Eine freie Hydroxylgruppe besitzen, stellte ich Monomethylhydrochinon und -resorcin dar.

Monomethylhydrochinon wurde zuerst in Dibrommonomethylhydrochinon übergeführt. Bei der weiteren Bromirung bei Anwesenheit von Wasser wird die Methylgruppe abgespalten und es entsteht Dibromchinon.

Monomethylresorcin[2] gibt ein Tribrommethylresorcin (Schmelzpunkt 99° C.), wenn man es in Eisessig löst und mit überschüssigem, mit demselben Lösungsmittel verdünnten Brom mischt. Auch in diesem Falle konnte kein Bromoxylderivat erhalten werden, es trat eine weitergehende Zersetzung ein.

---

[1] Bibrom-α-naphtol. Berl. Ber. 6, 1119.

Bibrom-β-naphtol. wie die α-Verbindung dargestellt. Schmilzt bei 108°.

[2] Habermann, Berl. Ber. 10, 867.

Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässeriger Lösung.

Von J. Habermann.

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1880.)

Im 20. Bande des Journals für praktische Chemie macht E. Drechsel über elektrolytische Versuche eine vorläufige Mittheilung, an welche H. Kolbe anknüpfend die Absicht ausspricht, seine „früheren elektrolytischen Versuche wieder aufzunehmen und das Verhalten einer Reihe von Salzen gegen den galvanischen Strom unter raschem Pol-, respective raschem Stromwechsel zu studiren".

Da ich mich seit geraumer Zeit in gewissem Sinne mit dem gleichen Gegenstande befasse und mich damit auch noch weiters zu befassen gedenke, so will ich mir die Möglichkeit hiezu dadurch offen halten, dass ich heute die Methode beschreibe, welche ich meinen Versuchen zu Grunde gelegt habe. Es wird daraus hervorgehen, dass dieselben die von Kolbe in Aussicht gestellten Untersuchungen wenigstens in so weit nicht tangiren, als das von mir eingehaltene Verfahren ein wesentlich anderes ist, als das Drechsel'sche, welches Kolbe zu benützen gedenkt.

Bevor ich indessen die Methode selbst beschreibe, will ich in allgemeinen Umrissen die Überlegungen mittheilen, auf welche sie sich stützt und wobei ich vor Allem angeben will, dass das nächste Ziel, das ich durch meine Arbeit zu erreichen strebe, darin besteht, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches es ermöglicht, entweder den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff oder den Wasserstoff, und zwar jeden ausschliesslich für sich im Entbindungszustande und unter dem fortdauernden Einflusse des galvanischen Stromes zur Oxydation, respective Reduction von im Wasser gelösten organischen Substanzen zu benützen.

Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass sich mit Hilfe einer solchen Verfahrungsweise Resultate erzielen lassen werden, die

auf anderen Wegen kaum oder doch nur schwer zu erreichen sind, und diese Ansicht hege ich insbesondere mit Rücksicht darauf, dass sich die elektrolytisch abgeschiedenen Stoffe, wenn sie im Momente der Abscheidung zur Wirkung gelangten, in allen Fällen als besonders kräftige Agentien erwiesen. So sagt z. B. H. Kolbe in seiner Publication „Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen" (Annal. der Chem. u. Pharm., 69, 257) in Bezug auf die Wirkung des elektrolysirten Sauerstoffes: „Die Leichtigkeit, womit besonders erstere Säure (Chlorkohlenunterschwefelsäure, Methylensulfosäure), welche sonst auf nassem Wege den stärksten oxydirenden Agentien widersteht, durch den elektrolysirten Sauerstoff zerlegt wird, lässt darin eines der allerkräftigsten Oxydationsmittel erkennen, welches dem Chemiker überhaupt zu Gebote stehen".

Wöhler hat gezeigt, dass durch den elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff Silber zu Silberhyperoxyd, Blei zu Bleihyperoxyd, Osmium zu Osmiumsäure etc., oxydirt werden. Über die Wirkungen des elektrolysirten Wasserstoffes liegen ähnliche Erfahrungen allerdings nicht vor. Doch scheint mir die Leichtigkeit, mit welcher sich die Bildung des Palladiumwasserstoffes bei der Elektrolyse vollzieht etc., dafür zu sprechen, dass wir in demselben ein nicht minder kräftiges Agens besitzen, wie im elektrolysirten Sauerstoff. Dafür spricht auch die von Kekulé beobachtete Bildung von bernsteinsaurem Natron aus fumarsaurem Natron bei der Elektrolyse des letzteren Salzes in wässeriger Lösung. (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 131, 85.)

Für meine eigene Untersuchung scheinen mir die Beobachtungen Kolbe's eine besondere Wichtigkeit zu haben. Es ist bekannt, welche höchst interessanten Resultate die Wissenschaft den diesbezüglichen Arbeiten Kolbe's verdankt, und es muss schon darum seiner Ansicht über den Verlauf der bei der Elektrolyse stattfindenden Processe ein besonderes Gewicht beigelegt werden.

Von den später ausgeführten elektrolytischen Untersuchungen organischer Substanzen, deren Zahl eine ziemlich grosse ist, und welche sich auf eine noch grössere Anzahl von Verbindungen beziehen, können mit Rücksicht auf die erzielten Resultate etc. nur wenige jenen Untersuchungen an die Seite gestellt werden.

Zu diesen wenigen gehört aber in erster Linie die Arbeit Kekulé's „Elektrolyse zweibasischer Säuren" (Ann. d. Chem. u. Pharm., 131, Bd. 79), welche auch darum von besonderem Interesse ist, weil sie neben den experimentellen Ergebnissen auch eine Ansicht über die Art der Wirkung des galvanischen Stromes auf in Wasser gelöste Salze organischer Säuren enthält.

Die daselbst von Kekulé entwickelten Anschauungen haben, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, für mich eine besondere Wichtigkeit, wesshalb ich gezwungen bin, dieselben hier im Auszuge folgen zu lassen. Auf Seite 80 und 81 jener Publication heisst es: „Wenn der galvanische Strom auf die wässerige Lösung des Salzes einer organischen Säure einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pole das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden, und es findet gleichzeitig an der Hydrode (— Pol) Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molecularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pole hingeschoben und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten. Er kann entweder, wenn das organische Molecul unmittelbar mit der Elektrode in Berührung steht, direct in einfachere Bestandtheile zerfallen; er kann anderseits, wenn das organische Salz durch Wasser von der Elektrode getrennt ist, zersetzend auf dieses einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt und gleichzeitig die organische Säure regenerirt, die sich desshalb an der Oxode (+ Pol) anhäuft."

„Die Zersetzung der organischen Säure kann dabei immer als secundäre Reaction angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine organische Substanz zugegen gewesen wäre."

Ist die Auffassung Kekulé's richtig, dann winkt meinen Bemühungen wenigstens in einer Richtung kaum ein bemerkenswerther Erfolg, denn dann wird sich z. B. der elektrolysirte Wasserstoff kaum anders verhalten, wie etwa der Wasserstoff im status nascendi, welchen man mittelst Natriumalmalgam aus Wasser entwickelt und es wäre kaum lohnend, den Gegenstand in der von mir beabsichtigten Richtung zu verfolgen.

Kekulé's Lehre ist indessen, wie die Dinge heute liegen, nicht unanfechtbar, und wenn ich auf dieselben auch erst dann näher einzugehen gedenke, bis mir meine eigenen Untersuchungen ein hinlängliches Material geliefert haben werden, so muss ich doch heute schon die Bemerkung machen, dass es mir mehr als unwahrscheinlich dünkt, dass das gelöste Salz stets nur allein durch den galvanischen Strom unmittelbare Zersetzung erfährt, und dass die Wasserzersetzung immer nur eine secundäre Wirkung des Stromes ist. Mir scheint die Auffassung Kolbe's wenigstens für sehr viele Fälle nicht unbegründet, welcher in Bezug auf die Elektrolyse der Essigsäure in der früher citirten Abhandlung auf Seite 258 sich folgendermassen ausspricht: „Ich hielt es nicht für unwahrscheinlich die Elektrolyse möchte eine Spaltung derselben (der Essigsäure) etwa in der Weise bewirken, dass in Folge gleichzeitiger Wasserzersetzung am positiven Pole Kohlensäure als Oxydationsproduct u. s. w. aufträte."

Aber auch diese Auffassung vermag die principiellen Möglichkeiten nicht zu erschöpfen. Bei der Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, scheint mir insbesondere in Hinblick auf die heute wohl sicher gestellte metallische Natur des Wasserstoffes auch noch der Fall möglich, dass die primäre Wirkung ausschliesslich in der Zersetzung des Wassers besteht und die übrigen beobachteten chemischen Processe erst Vorgänge secundärer Art sind. Dadurch aber träte in allen diesen Fällen die Bedeutung des Lösungsmittels für den Verlauf der Elektrolyse sehr in den Vordergrund, und es wird lohnend sein, den Einfluss der Lösungsmittel auf den Verlauf der Elektrolyse in chemischer Beziehung zu studiren, wobei dann naturnothwendigerweise auch die Concentrationsverhältnisse etc. werden Berücksichtigung finden müssen, und ich will anführen, dass ich Versuche auch in dieser Richtung bereits ausgeführt habe.

Was nun das von mir eingehaltene elektrolytische Verfahren anbelangt, so schien es mir für die erfolgreiche Verwendung des elektrolysirten Sauerstoffes und des Wasserstoffes zur Oxydation respective Reduction organischer Substanzen vor Allem geboten, die Elektrolyse so zu gestalten, dass stets nur, wie schon früher

angeführt wurde, einer der beiden Processe, also entweder der Oxydations- oder der Reductionsprocess auf die organische Substanz zur Wirkung kommen kann, und ich musste also bedacht sein, im ersteren Falle den elektrolysirten Wasserstoff, im anderen aber den Sauerstoff im Momente der Abscheidung durch geeignete Mittel zu binden. Für die Bindung des elektrolysirten Sauerstoffes liegt eigentlich schon eine bestimmte, sorgfältig ausprobirte Methode vor. Es ist dies das von Bunsen zur Darstellung von reinem Wasserstoff für gasanalytische Zwecke benützte Verfahren, welches bekanntlich darin besteht, dass mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch den galvanischen Strom in einem Apparate zersetzt wird, dessen Anode aus Quecksilber und amalgamirten Zinkdraht gebildet ist. Die Bindung des Sauerstoffes durch das Zink ist hier eine ganz vollständige, und es blieb demnach nur übrig zu untersuchen, ob die Elektrolyse bei Lösungen von Salzen organischer Säuren in gleich glatter Weise verläuft. Zu dem Ende habe ich in dem Bunsen'schen Apparat und unter Anwendung der Quecksilber-Zinkanode eine gesättigte Lösung von Kaliumacetat elektrolysirt und, wie die nachfolgenden Daten beweisen, die Voraussetzung völlig bestätigt gefunden. Das elektrolytisch entwickelte Gas ist auch hier ganz reiner Wasserstoff.

Analyse I.

	Volumen.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Druck
Anfängliches Volumen	240·3	391·7	14	113.0
Nach Zulassung von Sauerstoff	427·9	567·5	13	299·5
Nach der Explosion	262·6	397·8	13·5	127·5

Aus diesen Daten lassen sich die folgenden Resultate berechnen: Zur Verbrennung der 113 Volumen Gas wurden 56·1 Volumen Sauerstoff verbraucht und eine Volumscontraction von 172 Einheiten beobachtet, während die Theorie zur Verbrennung von 113 Volumina Wasserstoff 56·5 Volumen Sauerstoff und eine Contraction um 169·1 Volumseinheiten verlangt.

Analyse II.

	Volumen.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen...	238·2	386·2	13°	112·2
Nach Zulassung von Sauerstoff.....	444·4	588·	13°	325·9
Nach der Explosion	293·7	436·7	13°	157·2

Diesen Daten entsprechend wurden zur Verbrennung von 112·2 Volumseinheiten des elektrolysirten Gases 56·5 Volumseinheiten Sauerstoff verbraucht und eine Volumscontraction von 168·7 V. E. beobachtet, während die Theorie zur Verbrennung von 112·2 Vol. Wasserstoff, 56·1 Vol. Sauerstoff und eine Volumscontraction von 168·3 Einheiten verlangt. Sind demnach die Resultate den gemachten Voraussetzungen durchaus entsprechende, so hat die Erfahrung gleichwohl für meinen Zweck eine kleine Abänderung des Verfahrens nothwendig gemacht. Diese besteht darin, statt amalgamirtem Zinkdraht Zinkamalgam selbst mit etwa 10% Zinkgehalt anzuwenden und als Zersetzungszelle ein oben offenes Gefäss zu benützen, an dessen Boden die Zinkamalgam-Anode, wie beim Bunsen'schen Apparat, angebracht ist, während die Platinkathode in einer kleinen Stielglocke hängt, wie sie Ludwig bei seinem Wasserzersetzungs-Apparat anwendet, und an deren Stiel sich bekanntlich ein seitlich angeschmolzenes Gasentbindungsrohr findet, welches die Verbindung mit dem Innern der kleinen Glocke vermittelt. Die untere offene Mündung der Glocke, welche während des Versuches in der Flüssigkeit untergetaucht wird, habe ich mit einem kleinen Lappen einer nicht sehr feinen Leinwand überbunden. Diese Abänderungen haben sich als nothwendig erwiesen, weil sich sehr bald reichliche Mengen von Zinkoxydhydrat bilden, welches insbesondere bei Anwendung von amalgamirtem Zinkdraht sich in Flocken ablöst und zum Theil an die Platinkathode geführt wird, wodurch Störungen im Processe bewirkt werden.

Für die Oxydation habe ich zuerst den elektrolysirten Wasserstoff durch Palladium zu binden versucht. Das Metall wurde

nach einander in Form von dünnem und dickem Blech, so wie als Palladiumschwarz angewendet. In keinem Falle war der Erfolg ein befriedigender. Abgesehen von anderen Übelständen waren die kleinen Palladiumkathoden, von welchen die grösste 8 Grm. wog, sehr bald mit Wasserstoff völlig beladen und mussten darum oft ausgeglüht werden. Dadurch aber ging die wünschenswerthe Continuität des Versuches verloren, und ich blieb mit dem ziemlich zeitraubenden Experiment auf die Tagesstunden beschränkt. Nach diesen Erfahrungen habe ich es, und zwar mit günstigem Erfolge, mit den Oxyden einiger Schwermetalle versucht, die ich in Combination mit Quecksilber als negativen Pol verwendete.

Von den bis jetzt benützten Oxyden des Bleies, Zinnes und Quecksilbers hat sich das rothe Quecksilberoxyd als am Besten brauchbar erwiesen. Die Anordnung des Versuches war ganz ähnlich derjenigen, welche ich für die Bindung des Sauerstoffes früher angegeben habe. Die Kathode war aus Quecksilber gebildet, das mit einer etwa 1 Ctm. hohen Schichte von sehr fein gepulvertem rothen Quecksilberoxyd bedeckt war, während als Anode ein Platinblech verwendet wurde. Die Brauchbarkeit dieser Combination erwies sich sofort bei einem Versuche mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kali. Während an dem positiven Pol eine reichliche Gasentwicklung beobachtet werden konnte, war sie an dem negativen Pol gleich Null. Eine qualitative Analyse des Gases ergab, dass dasselbe wesentlich aus Kohlendioxyd und einem mit leuchtender Flamme brennenden Antheil besteht. Konnte es nach dieser Beobachtung kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass die Zersetzung des essigsauren Kalis unter den eingehaltenen Umständen im Allgemeinen in der Art verläuft, wie sie von Kolbe zuerst beobachtet wurde, so schien es gleichwohl wünschenswerth, den Verlauf der Reaction vorläufig wenigstens durch Ermittlung des Quantitätsverhältnisses zwischen Kohlendioxyd und brennbarem Gase festzustellen.

Hiebei wurden die folgenden analytischen Daten erhalten:

	Volumen.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen	107·7	617·5	14·2	81·6
Nach Absorbt. d. Kohlendioxyd.	60·3	568·8	14·6	42·2

Darnach enthalten 81·6 Volumen des Gases 39·4 Volumina Kohlendioxyd. Unter der Annahme, dass das brennbare Gas reines Aethan ist, wäre dieses Resultat ein befriedigendes, denn die einfachste unter diesen Annahmen für die elektrolytische Zersetzung von Kaliumacetat aufstellbare Gleichung, nämlich:

$$2C_2H_3O_2K + O = C_2H_6 + CO_2 + CO_3K_2$$

verlangt für die obige Gasmenge 40·8 Volumina Kohlendioxyd oder zwei Volumina Gas enthalten 1 Volumen Kohlendioxyd und 1 Volumen Aethan.

Nicht die gleich gute Übereinstimmung zeigt sich zwischen den Resultaten Kolbe's und den von mir erhaltenen. Kolbe fand nämlich auf je 1 Volumen des brennbaren Gases etwa $2^1/_3$ Volumina Kohlendioxyd. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 69, Seite 293.) Die Ursache dieser Differenz vermag ich heute noch nicht bestimmt anzugeben, obwohl ich schon jetzt die Richtung zu kennen glaube, in welcher sie gesucht werden muss. Als ich nämlich mit Lösungen von anderen Concentrationsverhältnissen arbeitete, also insbesondere mit nicht ganz gesättigten Lösungen, habe ich auch wesentlich andere quantitative Resultate erhalten.

Bei Anwendung einer Lösung von 2 Gth. Kaliumacetat auf 3 Gth. Wasser wurde ein Gas erhalten, welches die folgende Zusammmensetzung zeigte:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bis 0° u. 760 Mm. Bar.
Anfängliches Volumen.....	126·5	632	16·6	96·8
Nach Abs. d. Kohlendioxyd (trocken)	44·6	548	16·0	30·4

Das Gas also enthält in 96·8 Vol. Th., 66·4 Vol. Th. Kohlendioxyd und 30·4 Volumina brennbares Gas, d. h. es kommen auf rund 1 Theil des letzteren 2·2 Vol. Th. des ersteren.

Ähnliche Resultate habe ich auch mit einer Lösung von 1 Theil essigsaurem Kali in 2 Theilen Wasser erhalten.

Analyse I.

(Das Gas wurde kurze Zeit nach beginnender Zersetzung aufgefangen.)

	Volumen	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen	105·2	598	13·8	80·8
Nach Abs. d. Kohlendioxyd.	38·7	529	15·3	24·9

Analyse II.

(Das Gas wurde etwa 3 Tage nach beginnender Zersetzung aufgefangen.)

	Volumen	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen	111·2	633·5	17·5	85·1
Nach Absorbt. des Kohlendioxydes	36·0	554·	16·8	24·1

Das Gasgemisch, welches durch die erste Analyse untersucht wurde, enthält demnach in 80·8 V. Th., 24·9 V. Th. brennbares Gas und 55·9 V. Th. Kohlendioxyd, und es kommen demnach auf 1 V. Th. des ersteren 2·25 V. Th. des letzteren. Nach Analyse II enthalten 85·1 V. Th. Gas 24·1 V. Th. brennbares Gas und 61 V. Th. Kohlendioxyd oder auf 1 Th. von ersterem kommen 2·5 V. Th. des letzteren. Die Verschiedenheit in den Resultaten der Analyse I und der Analyse II lässt sich vielleicht darauf zurückführen, dass sich im Verlaufe des Processes die Concentrationsverhältnisse am Platinpol ändern, dass sich an demselben Säure anhäuft, und zwar wie ich constatirt habe, in reichlicher Menge u. s. w. Da ich die angegebenen Resultate nur als vorläufige betrachte, so enthalte ich mich auch, aus denselben schon jetzt irgend welche Schlussfolgerung zu ziehen.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, will ich mir durch die vorstehenden Mittheilungen die Möglichkeit sichern, die Untersuchung in der beschriebenen Art ungestört fortsetzen zu können. Es erschien mir dies um so nöthiger, als die Arbeit, insbesondere in Hinblick auf die Unzulänglichkeit meiner Hilfsmittel voraussichtlich viel Zeit beanspruchen dürfte.

Brünn, Laboratorium der allg. Chemie, im März 1880.

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

I. Abhandlung.

Die Alkohole.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1880.)

Die interessanten Zersetzungen, welche zahlreiche organische Verbindungen beim Erhitzen mit Zinkstaub erleiden, sind namentlich in neuerer Zeit oft und mit Vortheil zur Aufklärung der Constitution der betreffenden Verbindungen benützt worden, ohne dass man bis jetzt in allen Fällen einen klaren Einblick in den Mechanismus dieser Zersetzungen gewonnen hätte. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die Zersetzung einfacher, und ihrer Constitution nach vollkommen aufgeklärter organischer Verbindungen durch Zinkstaub einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Ich habe mich zunächst dem Studium der Alkohole zugewendet, vorbehaltlich auf andere Verbindungen wie Äther, Ester, Säuren, bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen. Die Versuche sind meist in der Art ausgeführt worden, dass die Alkohole, nachdem sie sorgfältig entwässert waren, über Zinkstaub destillirt wurden, der in einem Verbrennungsofen erwärmt wurde. Um die Erscheinungen durch secundäre Processe thunlichst wenig zu compliciren, wurde dafür Sorge getragen, dass der Zinkstaub nie ins Glühen gerieth. Die entweichenden Gase wurden durch zwei Kolben geleitet, von denen der eine leer und mit Schnee oder Eis gut gekühlt, der andere dagegen mit Wasser gefüllt war, um den Alkoholdampf zurückzuhalten. Die Gase wurden theils über Wasser, theils nach der von Bunsen angegebenen Methode in Röhrchen, die nach Beendigung des Versuches abgeschmolzen wurden, aufgesammelt.

Methylalkohol.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Destillation über metallischem Natrium vollständig entwässerten Alkohol. Es trat, so wie der Alkoholdampf mit dem erwärmten Zinkstaub in Berührung kam, eine lebhafte Gasentwicklung ein, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben eine leicht bewegliche, schwach fluorescirende Flüssigkeit ansammelte. Dieselbe wurde im Linnemann'schen Apparat fractionirt destillirt und erwies sich als im Wesentlichen aus unverändertem Holzgeist bestehend, dem nur verschwindende Spuren von höher siedenden Flüssigkeiten beigemengt waren. Einen Aufschluss über die Zersetzung des Alkohols konnte also nur die Untersuchung der bei der Reaction auftretenden Gase liefern.

Die Untersuchung zahlreicher bei verschiedenen Versuchen gewonnener Gasproben hat das Resultat ergeben, dass der Methylalkohol durch den Zinkstaub im Wesentlichen glatt auf in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten wird.

Ich überzeugte mich zunächst durch einen qualitativen Versuch von der Gegenwart des Kohlenstoffes in dem Gase, indem ich eine Gasprobe im Eudiometer mit Sauerstoff verpuffte und alsbald eine Kaliperle einführte. Der Versuch ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Nach der Explosion	160·54
Nach Absorption der CO_2	138·18
Differenz	22·36

Die quantitative Untersuchung einiger Gasproben ergab dann des Weiteren, dass das Gas aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Ich fand:

Analyse I.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	46·59
Nach Zusatz von Sauerstoff und Luft	228·95
Nach der Explosion	168·66
Nach Absorption der CO_2	155·96

demnach entspricht einem Volum des Gases:

Contraction	1·2940
Kohlensäure	0·2726

und man findet durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+\frac{y}{2}=\ldots\ldots 1\cdot 2940$$

$$y=\ldots\ldots 0\cdot 2726$$

Wasserstoff = ...0·7718
Kohlenoxyd = ...0·2726
1·0444

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

Analyse II.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	47·056
Nach Zusatz von Sauerstoff und Luft	241·07
Nach der Explosion	184·28
Nach Absorption der CO_2	168·13.

Es ergibt sich hieraus, dass der Volumeinheit des untersuchten Gases entspricht:

Contraction .....1·2068
Kohlensäure .....0·3432

man findet mithin durch Auflösung der oben angeführten Gleichungen:

Wasserstoff .....0·6901
Kohlenoxyd .....0·3432
1·0333

Eine zweite Analyse derselben Gasprobe ergab:

Analyse III.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	31·744
Nach Zusatz von O	88·992
Nach der Explosion	50·889
Nach Absorption der CO_2	40·152

Man findet also für die Volumeinheit des Gases:

Contraction .....1·2003
Kohlensäure .....0·3382

und dem gemäss:

Wasserstoff .....0·6874
Kohlenoxyd .....0·3382
1·0256

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes ergibt sich zu:

$$57 \cdot 248 - 40 \cdot 152 = 17 \cdot 096$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0 \cdot 54$$

während dieselbe der Theorie nach 0·50 hätte sein müssen.

Der Beweis für die Abwesenheit eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes wurde durch einen Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure erbracht. Eine zweite Probe des für die Analyse I benützten Gases wurde in einem Absorptionsrohr getrocknet und alsdann mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Schon das Constantbleiben des Volumens schloss die Gegenwart eines ungesättigten Gases aus. Zum Überfluss wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, und noch einmal analysirt. Die Analyse ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	61·227
Nach Zusatz von Sauerstoff und Luft	215·130
Nach der Explosion	137·110
Nach Absorption der CO_2	119·260.

Es entspricht mithin der Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·2742
Kohlensäure	0·2915

und die Auflösung der oben angeführten Gleichungen ergab:

Wasserstoff	0·7526
Kohlenoxyd	0·2915
	1·0441

Ein Vergleich dieser Analyse mit der obigen (I) ergibt, dass sich die Zusammensetzung des Gases nicht geändert hatte, dass mithin kein ungesättigtes Gas bei der fraglichen Reaction entstanden war.

Sprachen nun schon diese Analysen, so wie die für das Kohlenoxyd so charakteristische blaue Flamme, mit der das Gas brannte, ziemlich unzweideutig für die Richtigkeit meiner oben ausgesprochenen Annahme, so schien es doch erwünscht, noch auf einem anderen Wege einen Beweis für die Gegenwart des Kohlenoxydes zu erbringen.

Professor E. Ludwig (Liebig's Annalen 162, 47) hat bekanntlich den Nachweis geliefert, dass das Kohlenoxyd durch eine Lösung von Chromsäure leicht und vollständig oxydirt wird; eine Beobachtung, die die Handhabe für einen zweifachen Nachweis des Kohlenoxydes in dem vorliegenden Gasgemenge abgab. Denn da Kohlenoxyd bei der Oxydation ein seinem eigenen Volum gleiches Volum Kohlensäure liefert, so musste erstens das Gasvolum durch die Oxydation nicht geändert werden, und andererseits musste die Bestimmung des nach der Oxydation vorhandenen Kohlensäurevolumens mit dem aus den obigen Analysen berechneten Kohlenoxydvolumen übereinstimmen.

Ehe ich das aus dem Methylalkohol gewonnene Gas in dieser Richtung untersuchte, schien es mir jedoch geboten, durch Versuche an Wasserstoff-Kohlenoxydgemengen einem Einwurf zu begegnen, den man möglicherweise machen konnte. Insofern nämlich bei günstiger Temperatur und hinreichender Concentration der Chromsäurelösung der Wasserstoff gleichfalls angegriffen wird, konnte man einwenden, dass das Constantbleiben des Volumens ein zufälliges sei, da die Volumvergrösserung bei der Oxydation des kohlenstoffhaltigen Gases der durch die Oxydation des Wasserstoffes bedingten Contraction gleich sein konnte. Dieser Einwurf war leicht durch Experimente in der obigen Richtung zu entkräften.

Ich stellte mir ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff dar, indem ich feuchte Kohlensäure über erwärmten Zinkstaub leitete. Professor E. Ludwig hat nämlich schon vor längerer Zeit die interessante Beobachtung gemacht, dass erwärmter Zinkstaub die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren im Stande ist; und zwar geht die Reduction, wenn man den Gasstrom nicht allzu schnell über den Zinkstaub streichen lässt, quantitativ vor sich. Ich habe in der Weise experimentirt, dass ich ein Rohr mit Mangancarbonat und Zinkstaub beschickte, ganz in der Weise, wie die Röhren zu Stickstoffbestimmungen hergerichtet werden, und die Temperatur im Ofen so regulirte, dass die feuchte Kohlensäure im langsamen Strome den Zinkstaub passirte. Das aus dem Rohr austretende Gas wurde hierauf über Quecksilber aufgefangen. Ich habe zahlreiche derartige Versuche angestellt und habe ausnahmlos gefunden, dass das Gas nur noch Spuren von Kohlensäure enthält, dass also die Reduction eine quantitative ist. So fand ich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
I.	
Ursprüngliches Volum	87·81
Nach Absorption der CO_2	87·42
Differenz	0·39
II.	
Ursprüngliches Volum	71·105
Nach Absorption der CO_2	71·009
Differenz	0·096

Ein auf diese Weise dargestelltes Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd wurde nun einem Oxydationsversuche unterzogen. Zu dem Ende wurde eine Gasprobe in ein Absorptionsrohr gebracht, und successive mit Chromsäure und Alkali behandelt. Es ergab sich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	108·77
Nach der Oxydation	108·84
Nach Absorption der Co_2	53·10

Das Constantbleiben des Volumens beweist also zunächst, dass die von mir angewendete Chromsäurelösung den Wasserstoff nicht angreift, ferner folgt aus diesem Versuch, dass durch die Oxydation

55·74 Vol. Kohlensäure

gebildet waren, dass mithin die Volumeinheit des vorliegenden Gases:

0·512 Vol. Kohlenoxyd

enthält. Eine eudiometrische Analyse desselben Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	24·73
Nach Zusatz von O	47·192
Nach der Explosion	24·594
Nach Absorption der CO_2	10·610.

Es ist zufolge dieser Daten für die Volumeinheit dieses Gases:

Contraction	0·91378
Kohlensäure	0·56546

das Gas enthält mithin:

Wasserstoff	0·42
Kohlenoxyd	0·57
	0·99

Es stimmen also die Kohlenoxydmengen, die nach dem eudiometrischen und absorptiometrischen Verfahren gefunden sind, annähernd unter einander überein, und es hatte dieser Versuch die vollständige Brauchbarkeit der in Aussicht genommenen Methode erwiesen.

Es wurde nunmehr das Gas aus Methylalkohol in analoger Weise untersucht. Der Oxydationsversuch ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	94·13
Nach der Oxydation	94·73
Nach Absorption der CO_2	65·90

Die kleine Volumvergrösserung kann wohl mit Fug und Recht den ganz unvermeidlichen Spuren von Luft zugeschrieben werden, die man beim Einführen der Gypsperlen mit in das Gas bekommt, so dass das Volum als unverändert betrachtet werden kann. Ferner folgt aus diesem Versuch, dass durch die Oxydation ein Kohlensäurevolum gebildet worden ist, das

0·306 Vol. Kohlenoxyd

in der Volumeinheit des ursprünglichen Gases entspricht, eine Menge, die der auf eudiometrischem Wege gefundenen (0·2915) sehr nahe kommt. Es ist also durch diesen Versuch die vollkommene Richtigkeit der obigen Voraussetzung erwiesen.

Es erübrigte noch eine Frage zu beantworten. Die obigen Analysen haben alle eine etwas zu grosse Contraction ergeben, und wenn ich mir auch dessen wohl bewusst war, dass die Abweichungen dieser und noch später zu besprechender Analysen in der leider trotz des sorgfältigsten Experimentirens unvermeidlichen Verunreinigung der Gase durch Dämpfe ihren Grund haben konnten, so erschien es doch nicht als überflüssig, zu untersuchen, ob nicht neben dem Kohlenoxyd, das die überwiegende Menge des kohlenstoffhaltigen Gases ausmacht, ein zweites Gas, etwa

Grubengas, das durch eine Reduction des Methylalkoholes entstanden sein konnte, enthalten sei. Diese Frage liess sich einfach durch eine Analyse des mit Chromsäure oxydirten Gases erledigen; war nämlich das letztere — selbstverständlich nachdem die durch Oxydation des Kohlenoxydes entstandene Kohlensäure entfernt war — kohlenstoffhaltig, so musste Grubengas vorhanden sein, da dieses allein von Chromsäure nicht angegriffen wird.

Der Versuch hat erwiesen, dass thatsächlich geringe Mengen von Grubengas in dem Gase vorhanden sein müssen, ich fand nämlich bei der Analyse einer oxydirten Gasprobe:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	40·033
Nach Zusatz von Sauerstoff	92·337
Nach der Explosion	37·153
Nach Absorption der CO_2	33·979
Nach Zusatz von Wasserstoff...	190·750
Nach der Explosion	27·787

Aus der nach der letzten Explosion eingetretenen Contraction folgt, dass: $\frac{91 \cdot 963}{3} = 30 \cdot 654$ Volumen Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, dass dem Gas mithin 3·325 Vol. Stickstoff, bezüglich 4·107 Vol. Luft beigemengt waren. Das Volum des brennbaren Gases betrug daher:

$$35 \cdot 926$$

und man findet für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	1·536
Kohlensäure	0·088

mithin enthält das Gas, wie die Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1 \cdot 536$$

$$y = 0 \cdot 088$$

ergibt:

Wasserstoff	= 0·906
Grubengas	= 0·088
	0·994

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme, dass das kohlenstoffhaltige Gas Grubengas sei, lieferte die Bestimmung der verbrauchten Sauerstoffmenge. Es waren an Sauerstoff vorhanden:

Reiner.....	52·304	Vol.
In der Luft...	0·882	
	53·186	

davon sind 30·654 unverbraucht geblieben, also beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

22·532 Vol.

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

0·627

während sie der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} = 0{\cdot}453$$
$$2y = 0{\cdot}176$$
$$0{\cdot}629$$

hätte sein sollen.

Die Frage, ob diese, wenn auch geringe, so doch mit Sicherheit nachweisbare Menge von Grubengas direct aus dem Methylalkohol oder durch Reduction des Kohlenoxydes durch Wasserstoff:

$$CO + H_6 = CH_4 + H_2O$$

entstanden sei, glaube ich, gestützt auf meine Versuche dahin beantworten zu können, dass die erstere Erklärung die richtige ist. Ich habe, um nascirendes Kohlenoxyd und nascirenden Wasserstoff mit einander in Reaction treten zu lassen, stark feuchte, durch Erhitzen von Natriumbicarbonat erhaltene Kohlensäure über warmen Zinkstaub geleitet, habe dann das über Quecksilber aufgefangene Gas mittelst Chromsäure und Alkali vom Kohlenoxyd befreit, und den Rückstand einer Analyse unterzogen. Dieselbe hat ergeben, dass derselbe aus reinem Wasserstoff besteht, denn die Mengen der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäure sind zu gering, um in Rechnung gezogen werden zu können. Ich fand:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	47·49
Nach Zusatz von Sauerstoff	160·76
Nach der Explosion	90·58
Nach Absorption der CO_2	90·07.

Es berechnet sich demnach für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·477
Kohlensäure	0·010
Verbrauchter Sauerstoff	0·489

berücksichtigt man nun, dass der Theorie nach für reinen Wasserstoff:

Contraction	=1·5
Verbrauchter Sauerstoff	=0·5

ist, so muss man wohl das obige Gas für reinen Wasserstoff ansprechen, und es für erwiesen halten, dass bei den hier in Betracht kommenden Versuchsbedingungen Grubengas aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht entstehen kann. Das in dem oben besprochenen Gase nachgewiesene Grubengas war also jedenfalls direct aus dem Methylalkohol entstanden.

Fassen wir also die Resultate dieser Untersuchung zusammen, und sehen wir von den geringen Grubengasmengen, die gegenüber den mehr als dreifachen des Kohlenoxydes nicht in Betracht kommen, vorläufig ab, so können wir sagen, dass das Methylalkoholmolekül unter dem Einfluss erwärmten Zinkstaubes glatt auf in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt.

Das relative Verhältniss der Wasserstoff- und Kohlenoxydmengen gibt einen willkommenen Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung. Da Wasserstoff sowohl als Kohlenoxyd von Wasser nur wenig absorbirt werden, so musste das Gas in seiner ursprünglichen Zusammensetzung durch das Auffangen über Wasser nicht wesentlich modificirt werden. Wenn nun aber in der That das Methylalkoholmolekül sich in der oben aufgestellten Weise spaltet, so muss laut der Gleichung:

$$CH_4O = CO + H_4$$

das Verhältniss:

$$CO : H = 1 : 2$$

sein. Ein Blick auf die oben gegebenen analytischen Daten beweist, dass in der That das relative Verhältniss der gefundenen Wasserstoff- und Kohlenoxydmengen ein dem theoretischen sehr nahe kommendes ist, nämlich im Mittel der beiden Analysen II und III:

$$0 \cdot 3407 : 0 \cdot 6887 = 1 : 2 \cdot 0214.$$

Aethylalkohol.

Über die Zersetzungen des Äthylalkoholes bei höherer Temperatur sind mannigfache Versuche bereits in früherer Zeit ausgeführt worden, ohne dass dieselben zu klaren Resultaten geführt hätten. Es werden unter den Zersetzungsproducten angeführt: Kohlenoxyd, Wasser, Wasserstoff, Sumpfgas, Äthylen, Naphtalin etc. Saussure (Gmelin, Handbuch IV, 552) gibt an, es entstünde ein Gas von dem specifischen Gewichte 0·584, das bei seiner Verpuffung 81·15 Vol. CO_2 liefert und 122 Vol. Sauerstoff verbraucht.

Er berechnete hieraus die Zusammensetzung des Gases zu:

18·85% Wasserstoff
48·00% Grubengas
33·15% Kohlenoxyd.

Einem derartigen Gemenge entspräche das specifische Gewicht 0·601 und es wäre

Gebildete Kohlensäure	Verbrauchter Sauerstoff
48·00	9·42
33·15	96·00
81·15	16·57
	121·99

Trotzdem hielt ich es nicht für überflüssig, die Versuche noch einmal zu wiederholen, denn einerseits hatte Saussure unter anderen Bedingungen gearbeitet, insofern er den Alkoholdampf durch ein glühendes Porcellanrohr leitete, und andererseits fehlen genauere analytische Belege. Es war nach den Erfahrungen, die ich beim Methylalkohol gemacht hatte, ja allerdings zu erwarten, dass die Zersetzung in dem oben angedeuteten Sinne vor sich gehen würde, dass also eine vollständige Sprengung des Alkoholmoleküls einträte; allein es war auf Grund der Beobachtung, dass geringe Mengen des Methylalkoholes zu Grubengas reducirt

werden, zu vermuthen, dass auch aus dem Äthylalkohol ein ihm näher stehendes Zersetzungsproduct müsse erhalten werden können. Beide Erwartungen haben denn auch durch das Experiment ihre vollständige Bestätigung gefunden, nur hat sich der wesentliche Unterschied zwischen dem Methyl- und Äthylalkohol ergeben, dass, während bei dem ersteren die beiden Zersetzungen stets gleichzeitig auftreten, sie sich bei dem letzteren unter geeigneten Versuchsbedingungen vollständig von einander trennen lassen.

Ich destillirte zunächst vollkommen wasserfreien Alkohol über Zinkstaub, der in einem Verbrennungsrohr zu schwach dunkler Rothgluth erhitzt war. Es trat eine stürmische Gasentwickelung ein, während sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit ansammelte, die, wie durch fractionirte Destillation nachgewiesen wurde, aus unzersetztem Alkohol bestand. Die ganze Flüssigkeit destillirte bis auf verschwindende Mengen zwischen 78° und 80° C. über. Die Untersuchung des über Wasser aufgefangenen Gases ergab das unzweifelhafte Resultat, dass es aus Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, dass also der Zinkstaub eine Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$$

bewirkt hatte. Ich fand nämlich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	39·63
Nach Zusatz von Sauerstoff	135·30
Nach der Explosion	85·15
Nach Absorption der CO_2	64·63
Nach Zusatz von Wasserstoff....	252·05
Nach der Explosion	67·18.

Die letzte Contraction ergibt, dass:

$$\frac{184 \cdot 87}{3} = 61 \cdot 62 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben waren, dass das Gas mithin 3·01 Vol. Stickstoff und dem zu Folge 3·81 Vol. Luft enthielt. Das Volum des brennbaren Gases ist also:

$$35 \cdot 82$$

und man findet für die Volumeinheit brennbaren Gases:

Contraction .... = 1·400
Kohlensäure .... = 0·573.

Ferner war an Sauerstoff vorhanden:

Reiner ..... = 95·67
In der Luft ..... = 0·80
96·47 und da 61·62 Vol.

Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, sind 34·85, oder für die Volumeinheit berechnet:

0·973 Vol.

Sauerstoff verbraucht worden. Durch Auflösung der Gleichungen:

$$x + y + z = 1$$
$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} = 1 \cdot 400$$
$$y + z = 0 \cdot 573$$

findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff .... = 0·427
Grubengas ..... = 0·316
Kohlenoxyd .... = 0·257
1·000.

Ein derartig zusammengesetztes Gas müsste der Theorie nach an Sauerstoff verbrauchen:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 213$$
$$2y = 0 \cdot 632$$
$$\frac{z}{2} = 0 \cdot 128$$
$$0 \cdot 973$$

eine Zahl, die mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Ein mit diesem Gas ausgeführter Oxydationsversuch erwies zunächst die Gegenwart des Kohlenoxydes. Es wurde nämlich gefunden:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	70·681
Nach der Oxydation	72·996
Nach Absorption der CO_2	54·061.

Es ist mithin das durch die Oxydation gebildete Kohlensäurevolum für die Volumeinheit gleich

$$0 \cdot 267$$

während oben 0·257 Vol. Kohlenoxyd gefunden wurden.

Ferner ergab die Analyse des oxydirten Gases:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	55·85
Nach Zusatz von Sauerstoff	113·66
Nach der Explosion	27·90
Nach Absorption der CO_2	13·52
Nach Zusatz von Wasserstoff	99·50
Nach der Explosion	67·50.

Aus der letzten Contraction folgt, dass:

$$\frac{32 \cdot 00}{3} = 10 \cdot 66 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben waren, dass mithin das Gas 2·86 Vol. Stickstoff oder 3·62 Vol. Luft enthielt. Das Volum des brennbaren Gases ergibt sich also zu:

$$52 \cdot 53$$

und man findet für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	1·642
Kohlensäure	0·275
Verbrauchter Sauerstoff .	0·917.

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1 \cdot 642$$

$$y = 0 \cdot 275$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·728
Grubengas	= 0·275
	1·003

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 364$$

$$2y = 0 \cdot 550$$

$$0 \cdot 914$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Um einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der oben aufgestellten Zersetzungsgleichung zu finden, wurde eine zweite Versuchsreihe in etwas modificirter Form angestellt. Wenn nämlich in der That das Gas, wie oben vorausgesetzt wurde, aus Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht, so muss nicht allein der Oxydationsversuch dieselbe Menge Kohlenoxyd ergeben, wie die eudiometrische Analyse, sondern es muss auch das relative Verhältniss der Grubengas- und Wasserstoffmengen durch die Oxydation keine Modification erleiden. Es schien jedoch geboten, das Gas nicht wie bisher über Wasser aufzufangen, sondern nach der Bunsen'schen Methode in Röhrchen, damit es während der Dauer der Analysen keine Veränderung in seiner Zusammensetzung erleiden konnte. Das so gewonnene Gas ergab nun:

Ursprüngliches Gas.

	Volum red. auf 0° C. und M. Druck.
Ursprüngliches Volum	35·43
Nach Zusatz von Sauerstoff	104·77
Nach Zusatz von Luft	181·53
Nach der Explosion	131·79
Nach Absorption der CO_2	113·98
Nach Zusatz von Wasserstoff	303·06
Nach der Explosion	143·91.

Die letzte Contraction ergibt, dass:

$$\frac{159 \cdot 15}{3} = 53 \cdot 05 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben waren, dass das Gas mithin 60·93 Vol. Stickstoff enthielt. Da nun den 76·76 Vol. zugesetzter Luft, 60·73 Vol. Stickstoff entsprechen, so war das Gas als luftfrei anzusehen. Man erhält ferner für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	= 1·4039
Kohlensäure	= 0·5027.

An Sauerstoff waren vorhanden:

Reiner	69·34	Vol.
In der Luft	16·09	
	85·43	

also waren verbraucht worden 32·38 Vol. oder für die Volumeinheit des Gases berechnet: 0·914.

Oxydationsversuch.

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Volum des oxydirten Gases	88·413
Nach Absorption der CO_2	68·875

Mithin ist das entstandene Kohlensäurevolum für die Volumeinheit berechnet: 0·221.

Analyse des Gases nach der Oxydation und Absorption der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure.

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	41·240
Nach Zusatz von Sauerstoff	100·980
Nach der Explosion	38·638
Nach Absorption der CO_2	25·794
Nach Zusatz von Wasserstoff	99·140
Nach der Explosion	26·130

Gemäss der letzten Contraction sind:

$$\frac{63 \cdot 01}{3} = 21 \cdot 00 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben, das Gas enthielt mithin 4·794 Vol. Stickstoff oder 6·065 Vol. Luft, so dass das Volum des brennbaren Gases sich zu

35·175

bestimmt. Es ist demgemäss für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	1·772
Kohlensäure	0·365.

Es waren ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	59.74	} Vol.
In der Luft	1·27	
	61·01	

mithin sind 40·01 Vol. Sauerstoff verbraucht worden, oder für die Volumeinheit berechnet:

1·137.

Berechnet man nun diese Analysen, so ergibt sich zunächst durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x+y+z=1\cdot000$$
$$\frac{3x}{2}+2y+\frac{z}{2}=1\cdot404$$
$$y+z=0\cdot503$$

für die Zusammensetzung des ursprünglichen Gases:

Wasserstoff	0·497
Grubengas	0·271
Kohlenoxyd	0·232
	1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2}=0\cdot248$$
$$2y=0\cdot542$$
$$\frac{z}{2}=0\cdot116$$
$$0\cdot906$$

während 0·914 experimentell gefunden wurden.

Der Oxydationsversuch ergab ferner, dass die Volumeinheit des Gases: 0·221 Vol. Kohlenoxyd enthielt, was mit dem Resultate der eudiometrischen Analyse befriedigend übereinstimmt.

Für die Zusammensetzung des oxydirten Gases endlich findet man durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+2y=1\cdot772$$
$$y=0\cdot365$$
$$\text{Wasserstoff}=0\cdot674$$
$$\text{Grubengas}=0\cdot365$$
$$1\cdot039$$

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2}=0\cdot337$$
$$2y=0\cdot730$$
$$1\cdot067$$

während 1·137 gefunden wurden.

Es ergibt sich endlich im ursprünglichen Gase:

$$CH_4 : H = 1 \cdot 00 : 1 \cdot 83$$

im oxydirten dagegen:

$$CH_4 : H = 1 \cdot 00 : 1 \cdot 85$$

also scharf dasselbe Verhältniss. Angesichts dieser Zahlen kann man es für erwiesen erachten, dass die Spaltung des Äthylalkoholes der des Methylalkoholes analog verläuft.

Es erübrigte nun noch, eine Frage zu entscheiden. Es tritt nämlich, so wie der Alkoholdampf mit dem erhitzten Zinkstaub in Berührung kommt, ein entschiedener Acetylengeruch auf, und auch die geringe bei dem oben angeführten Oxydationsversuch beobachtete Volumvergrösserung deutete darauf hin, dass ein kohlenstoffreiches Gas vorhanden sein musste. Ich sammelte daher eine grössere Gasmenge in einem Gasometer und liess dieselbe im langsamen Strome durch eine starke ammoniakalische Lösung von Silbernitrat streichen. Es bildeten sich in der That geringe Mengen eines weissen, am Lichte sofort nachdunkelnden Niederschlages. Die Mengen des in dem Gas vorhandenen Acetylens sind minimale, deren Ursprung wohl in einer secundären Zersetzung des Grubengases durch den erhitzten Zinkstaub zu suchen ist. Berthelot (Gmelin, Handbuch Supplem. pag. 145) hat ja eine derartige Zersetzung des Grubengases constatirt.

Ganz anders verläuft nun die Reaction, wenn man während des Versuches die Temperatur derart regulirt, dass der Zinkstaub nie ins Glühen kommt. In diesem Falle zersetzt sich der Alkohol glatt in Äthylen und Wasser, welches dann durch weitere Reaction des Zinkstaubes zu Wasserstoff reducirt wird. Es ist das um so auffallender, als man nach Analogie der Reduction des Methylalkoholes zu Grubengas hätte erwarten sollen, dass der Äthylalkohol zu Äthan reducirt würde nach der Gleichung:

$$C_2H_6O + Zn = ZnO + C_2H_6$$

Der Versuch wurde ganz in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, und das Gas zunächst über Wasser aufgefangen. Dem äusseren Anscheine nach verlief die Reaction ganz wie bei den oben erörterten Versuchen, nur brannte das resultirende Gas mit stärker leuchtender Flamme.

Es wurde die bei dem ersten Versuch gewonnene Gasprobe gleichzeitig zwei Analysen unterzogen, nämlich einer absorptiometrischen mittelst rauchender Schwefelsäure, und einer eudiometrischen. Die erstere ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	85·198
Nach der Absorption	76·989

es beträgt mithin die Volumverringerung für die Einheit des Volums berechnet:

0·0963.

Die eudiometrische Analyse desselben Gases ergab ferner:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	39·658
Nach Zusatz von Sauerstoff	147·11
Nach Zusatz von Luft	239·99
Nach der Explosion	178·04
Nach Absorption der CO_2	168·30.

Es berechnet sich also hieraus für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·5622
Kohlensäure	0·2456

Es war ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	107·45	Vol.
In der Luft	19·47	
	126·92	

Da nun den 92·88 Vol. zugesetzter Luft 73·41 Vol. Stickstoff entsprechen, so ergibt sich das Volum des unverbraucht gebliebenen Sauerstoffes zu 94·89 und das des verbrauchten zu 32·03 oder für die Einheit des Volums berechnet

0·80765.

Löst man nun die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1 \cdot 5622$$

$$2y = 0 \cdot 2456$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·8777
Äthylen	0·1228
	1·0005

dem enspräche als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 4388$$

$$3y = 0 \cdot 3684$$

$$0 \cdot 8072$$

was mit der experimentell gefundenen Zahl übereinstimmt. Auch die Übereinstimmung zwischen dem absorptiometrisch und eudiometrisch ermittelten Äthylengehalt ist eine annähernde:

I.	0·0963
II.	0·1228
Differenz	0·0265.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	58·03
Nach Zusatz von Sauerstoff	110·76
Nach Zusatz von Luft	216·52
Nach der Explosion	124·92
Nach Absorption der CO_2	109·14
Nach Zusatz von Wasserstoff	214·73
Nach der Explosion	145·64.

Gemäss der bei der letzten Explosion eingetretenen Contraction sind:

$$\frac{69 \cdot 09}{3} = 23 \cdot 03 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben, also waren 86·11 Vol. Stickstoff vorhanden, und da den 105·76 Vol. zugesetzter Luft 83·59 Vol. Stickstoff entsprechen, so war das Gas durch 2·52 Vol. Stickstoff, respective 3·19 Vol. Luft verunreinigt, so dass das Volum des brennbaren Gases

betrug, und man für die Volumeinheit des brennbaren Gases erhält:

Contraction	1·6703
Kohlensäure	0·2878.

An Sauerstoff waren vorhanden:

Reiner	52·73
In der zugesetzten Luft	22·17
In der verunreinigenden Luft	0·67
	75·57

also sind 52·54 Vol. Sauerstoff, oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0·9581 Vol. Sauerstoff

verbraucht worden. Durch Auflösung der oben angeführten Gleichungen erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·9216
Äthylen	0·1439
	1·0655

während die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes sich ergibt zu

$$\frac{x}{2} = 0{\cdot}4608$$
$$3y = 0{\cdot}4317$$
$$0{\cdot}8925$$

was mit der experimentell gefundenen Zahl hinreichend genau übereinstimmt.

Das Gas wurde nun durch Brom geleitet, das in einem Pettenkofer'schen Rohr unter Wasser geschichtet war, und dann nachdem es eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passirt hatte, über Wasser aufgefangen. Es zeigte sich schon insofern eine Veränderung, als das Gas nach der Behandlung mit Brom mit kaum leuchtender Flamme verbrannte, während das ursprüngliche Gas eine stark leuchtende Flamme gegeben hatte. Der Inhalt des Pettenkofer'schen Rohres wurde nach Beendigung des Versuches durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge vom überschüssigen Brom befreit. Es hinterblieb ein farbloses, in Wasser untersinkendes Öl, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen

über geschmolzenem Chlorcalcium den Siedepunkt 127—128° C. zeigte, also reines Äthylenbromid ($C_2H_4Br_2$) war.

Die Untersuchung des aus dem Absorptionsapparat ausgetretenen Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	42·02
Nach Zusatz von Sauerstoff	95·50
Nach Zusatz von Luft	166·89
Nach der Explosion	109·97
Nach Absorption der CO_2	109·60
Nach Zusatz von Wasserstoff	220·67
Nach der Explosion	77·02.

Man findet auf Grund dieser Daten, dass das Gas durch 6·68 Vol. Luft verunreinigt war, dass das Volum des brennbaren Gases mithin:

35·34

betrug. Man erhält demnach für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	1·6106
Kohlensäure	0·0105.

Ferner bestimmt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes bezogen auf die Volumeinheit des brennbaren Gases zu:

0·6214.

Alle diese Zahlen beweisen, dass das Gas Wasserstoff war, denn die etwas zu hoch gefundenen Werthe für die Contraction und den verbrauchten Sauerstoff lassen sich wohl ohne Zweifel auf Spuren unabsorbirt gebliebenen Äthylens zurückführen.

Wenn nun auch diese Versuche mit hinreichender Gewissheit die Zersetzung des Alkoholes in Äthylen und Wasserstoff erwiesen, so schien es mir doch wünschenswerth, durch einen genau durchgeführten Versuch wenigstens approximativ die Zersetzungsgleichung:

$$C_2H_6O + Zn = ZnO + C_2H_4 + H_2$$

nach der gleiche Volumina Äthylen und Wasserstoff entstehen sollten, zu prüfen. Zu dem Ende wurde mit der grössten Sorgfalt

entwässerter Alkohol über Zinkstaub destillirt, der gleichfalls durch Erwärmen in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas getrocknet war, und das Gas nicht wie bisher über Wasser, sondern in Bunsen'schen Röhrchen aufgesammelt.

Die Analyse der so gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	36·30
Nach Zusatz von Sauerstoff	125·03
Nach der Explosion	70·99
Nach Absorption der CO_2	56·69
Nach Zusatz von Wasserstoff	171·82
Nach der Explosion	9·09

Gemäss der letzten Contraction sind:

$$\frac{162 \cdot 73}{3} = 54 \cdot 24 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben, das Gas enthielt mithin 2·45 Vol. Stickstoff, respective 3·10 Vol. Luft. Demnach ist das Volum des brennbaren Gases:

$$33 \cdot 20$$

und man erhält für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	1·627
Kohlensäure	0·430.

An Sauerstoff waren vorhanden:

Reiner	88·73
In der Luft	0·65
	89·38

so dass man für den verbrauchten Sauerstoff 35·14, oder für das Volum 1 berechnet:

$$1 \cdot 058$$

erhält. Die Auflösung der beiden oben angeführten Gleichungen ergibt nun für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·798
Äthylen	0·215
	1·013

so dass die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 399$$
$$3y = 0 \cdot 645$$
$$\overline{1 \cdot 044}$$

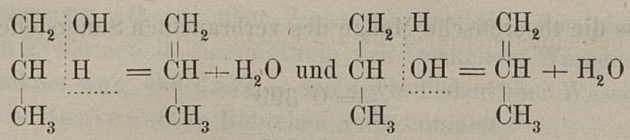
was mit der experimentell gefundenen Zahl vollkommen übereinstimmt.

Fragen wir uns nun nach dem Grund der Modification in der Zusammensetzung des Gases, so können wir denselben einestheils in der doppelten Absorption finden, die das Gas vor seinem Eintritt in die Sammelröhrchen zu erleiden hat, denn es wirken sowohl der sich in dem leeren Kolben verdichtende Alkohol als auch das vorgeschaltete Wasser absorbirend. Der Einfluss des Letzteren lässt sich freilich eliminiren, da es sich bei hinreichend langer Dauer des Versuches mit den Gasen sättigen wird; anders verhält es sich dagegen mit dem Alkohol, der sich stets erneuert, so dass also die Absorption während des ganzen Versuches andauert. Anderentheils treten wahrscheinlich Condensationen ein, eine Erscheinung, die bei allen ungesättigten Gasen eine ganz gewöhnliche ist. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, zu klarer Einsicht über diese Vorgänge zu gelangen, allein die Erfahrungen, die ich bei den alsbald zu besprechenden Versuchen mit höheren Alkoholen gemacht habe, machen es mir im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch das Äthylen polymerisirt wird.

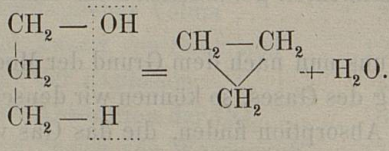
Um nun zu untersuchen, ob höher constituirte Alkohole in ähnlicher Weise zersetzt werden, habe ich die Einwirkung des Zinkstaubes auf

Propyl- und Isopropyl-Alkohol

studirt. Diese Untersuchung schien mir um so mehr geboten zu sein, als sie geeignet war, über den Mechanismus der Zersetzung einiges Licht zu verbreiten. Es waren nämlich zwei Fälle möglich. Entweder das Hydroxyd entnahm das zweite zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom dem ihm benachbarten Kohlenstoffatome, in welchem Falle beide Propylalkohole dasselbe Propylen bilden mussten:



oder aber der primäre Alkohol konnte das zweite der Theorie noch mögliche Propylen liefern, nach dem Schema:



Das Experiment hat erwiesen, dass der erste Fall, der ja auch a priori der wahrscheinlichere war, eintritt.

Die Versuche sind hier schon mit einigen Schwierigkeiten verbunden, insofern das Propylen sich gerne polymerisirt, so dass die erhaltenen Gasproben nur wenig Propylen enthalten. Man kann diese Schwierigkeit bis zu einem gewissen Punkte dadurch umgehen, dass man die Temperatur des Zinkstaubes so niedrig wie möglich hält, im anderen Falle erhält man nur Wasserstoff und ein durch fractionirte Destillation unentwirrbares Gemenge von ungesättigten Verbindungen. Ganz lässt sich die Bildung der Polymeren nie vermeiden, denn es tritt stets, wie sorgfältig die Versuche auch ausgeführt werden, eine lästige Dampfentwicklung auf, wodurch das Gas und die daraus dargestellten Bromüre verunreinigt werden. Immerhin ist es mir aber gelungen, die oben angedeuteten Resultate in unzweideutiger Weise festzustellen.

Reiner, primärer Propylalkohol vom Siedepunkt 96—98° C. wurde über Zinkstaub destillirt, und das sich entwickelnde Gas theils in Bunsen'schen Röhrchen, theils in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. Die Analyse dieses Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	40·23
Nach Zusatz von Sauerstoff	107·09
Nach Zusatz von Luft	212·17
Nach der Explosion	138·08
Nach Absorption der CO_2	106·68

Es berechnet sich also für die Volumeinheit des Gases:

Contraction .....1·842
Kohlensäure .....0·781

und man findet durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+\frac{5y}{2}=1\cdot842$$
$$3y=0\cdot781$$

für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff = 0·738
Propylen . . = 0·294
1·032

Es waren an Sauerstoff vorhanden:

Reiner .....66·86
In der Luft .....22·02
88·88.

Da nun den 105·08 Vol. zugesetzter Luft 83·06 Vol. Stickstoff entsprechen, so ergibt sich für den unverbrauchten Sauerstoff 23·62, und mithin für den verbrauchten 65·26 oder für die Volumeinheit berechnet

1·622

während die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist:

$$\frac{x}{2}=0\cdot369$$
$$\frac{9y}{2}=1\cdot323$$
$$1\cdot692$$

womit die gefundene Zahl befriedigend übereinstimmt.

Das Gas wurde nun mit Brom in der beim Äthylen beschriebenen Weise behandelt. Es resultirte nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Alkali eine farblose in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium den Siedepunkt 142—143° C. zeigte. Eine Brombestimmung ergab:

0·2000 Grm. Substanz lieferten 0·3736 Grm. Ag Br.

Dem entsprechen:

	ber. für $C_3H_6Br_2$
$Br = 79 \cdot 48\%$	$79 \cdot 20\%$

Die Untersuchung des vom Brom nicht absorbirten Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·41
Nach Zusatz von Sauerstoff	63·82
Nach der Explosion	14·83
Nach Absorption der CO_2	14·78.

Es ist demnach für die Einheit des Gasvolums:

$$\text{Contraction} = 1 \cdot 47.$$

Ferner ist die Menge des verbrauchten Sauerstoffes

$$30 \cdot 41 - 14 \cdot 78 = 15 \cdot 63$$

oder für die Volumeinheit berechnet:

$$0 \cdot 47.$$

Bedenkt man nun, dass für Wasserstoff:

$$\text{Contraction} \ldots = 1 \cdot 5$$
$$\text{Verbrauchter } O = 0 \cdot 5$$

ist, so kann man das untersuchte Gas als reinen Wasserstoff ansprechen:

Dieser Versuch hatte also ergeben, dass der Propylalkohol sich ganz wie der Äthylalkohol zersetzt hatte, und zwar war das Propylen:

$$CH_2 = CH - CH_3$$

entstanden, insofern:

$CH_2Br - CHBr - CH_3$ bei 143° C. das isomere
$CH_2Br - CH_2 - CH_2Br$ dagegen bei 160° siedet.

Die Zersetzung des Isopropylalkoholes (Siedepunkt 83 bis 84° C.) wurde genau unter denselben Bedingungen durchgeführt. Das ursprüngliche Gas ergab bei der eudiometrischen Analyse:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	30·88
Nach Zusatz von Sauerstoff	92·65
Nach Zusatz von Luft	199·35
Nach der Explosion	142·41
Nach Absorption der CO_2	116·60.

Aus diesen Daten berechnet sich für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·844
Kohlensäure	0·836

und durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 1 \cdot 844$$
$$3y = 0 \cdot 836$$

findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·766
Propylen	0·278
	1·044

Den 106·70 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

84·34 Vol. Stickstoff und 22·36 Vol. Sauerstoff

es waren mithin an Sauerstoff 84·13 Vol. vorhanden, von denen 32·26 Vol. unverbraucht geblieben waren, so dass man für die Menge des verbrauchten Sauerstoffes 51·87 oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

1·679 erhält.

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes wäre:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 383$$
$$\frac{9y}{2} = 1 \cdot 251$$
$$1 \cdot 634$$

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	32·58
Nach Zusatz von Sauerstoff	115·25
Nach Zusatz von Luft	195·38
Nach der Explosion	134·45
Nach Absorption der CO_2	106·96.

Es berechnet sich aus diesen Versuchsdaten für die Einheit des Volums:

Contraction	1·870
Kohlensäure	0·844
Verbrauchter Sauerstoff	1·714

und man findet hieraus für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·778
Propylen	0·281
	1·059

wie für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0{\cdot}389$$

$$\frac{9y}{2} = 1{\cdot}264$$

$$1{\cdot}653.$$

Diese beiden Analysen weisen also unzweideutig darauf hin, dass auch der Isopropylalkohol in Wasser und Propylen gespalten worden war. Es ist aber des Weiteren auch der Nachweis geführt worden, dass die beiden Alkohole dasselbe Propylen liefern. In der That, das aus Isopropylalkohol dargestellte Gas lieferte bei der Behandlung mit Brom ein bei 143° C. siedendes Bromür, dessen Analyse ergab:

0·578 Grm. Substanz lieferten 1·0602 Grm. AgBr.

Dem entsprechen

	ber. für $C_3H_6Br_2$
Br = 79·79%	79·20%

Die Analyse endlich des vom Brom nicht absorbirten Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·07
Nach Zusatz von Sauerstoff	85·78
Nach der Explosion	43·83
Nach Absorption der CO_2	43·04
Nach Zusatz von Wasserstoff	232·00
Nach der Explosion	108·02.

Es ergibt sich aus diesen Daten auf Grund oben ausführlich besprochener Rechnungen, dass das Gas durch 2·18 Vol. Luft verunreinigt war, dass mithin das Volum des brennbaren Gases:

26·89

betrug.

Die Menge der durch die Verpuffung gebildeten Kohlensäure ist zu vernachlässigen. Man findet ferner für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	1·56
Verbrauchter Sauerstoff	0·59

wodurch das Gas als Wasserstoff identificirt wird.

Fassen wir also das Resultat der zuletzt besprochenen Versuche zusammen, so ergibt sich zunächst, dass die Zersetzung beider Propylalkohole der des Äthylalkoholes ganz analog verläuft, und dass ferner beide dasselbe Propylen liefern.

Es ist von Interesse, hervorzuheben, dass Claus und Kerstein (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, pag. 695) bei der Destillation von Glycerin mit Zinkstaub, gleichfalls Propylen erhalten haben, und zwar dasselbe Propylen, wie ich es aus den beiden Alkoholen dargestellt habe, da das von den genannten Forschern erhaltene Bromür gleichfalls den Siedepunkt 142—143° C. zeigte.

Ich habe endlich, um die Zersetzung eines noch höher constituirten Alkoholes kennen zu lernen, Versuche mit dem Isobutylalkohol ausgeführt. Wenn schon bei den Propylalkoholen die Schwierigkeit, die Polymerisation hintanzuhalten, eine nicht unbedeutende war, so erwies sich dieselbe bei dem Isobutylalkohol trotz vielfach variirter Versuche als unüberwindlich. Wie dem aber auch sei, so hat sich doch durch die Untersuchung des Gases das unzweifelhaft feststellen lassen, dass auch der Isobutylalkohol

eine Zersetzung erleidet, die der des Äthylalkoholes, so wie der beiden Propylalkohole ganz analog ist.

So erhielt ich bei einem Versuch ein Gas, dessen Analyse ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·87
Nach Zusatz von Sauerstoff	117·71
Nach Zusatz von Luft	204·46
Nach der Explosion	158·25
Nach Absorption der CO_2	150·65.

Daraus folgt für die Einheit des Gasvolumens:

Contraction	1·55
Kohlensäure	0·25

und gemäss den Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 3y = 1 \cdot 55$$

$$4y = 0 \cdot 25$$

$$\text{Wasserstoff} = 0 \cdot 91$$

$$\text{Butylen} \ldots = 0 \cdot 06$$

$$0 \cdot 97$$

danach ist die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 45$$

$$6y = 0 \cdot 36$$

$$0 \cdot 81$$

während, wie aus den obigen Daten leicht berechnet werden kann,

$$0 \cdot 78$$

gefunden wurde.

Die Analyse des bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	34·06
Nach Zusatz von Sauerstoff	115·75
Nach Zusatz von Luft	220·54
Nach der Explosion	166·04
Nach Absorption der CO_2	155·44.

Daraus ergibt sich für die Volumeinheit des Gases:

Contraction ..... 1·60
Kohlensäure ..... 0·31

so dass man mit Hilfe der oben aufgestellten Gleichungen erhält:

Wasserstoff = 0·91
Butylen . . . = 0·08
0·99

demzufolge erhält man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 45$$
$$6y = 0 \cdot 48$$
$$0 \cdot 93$$

während der Versuch 0·91 ergeben hatte.

Es erübrigte noch den Nachweis zu liefern, dass der in dem Gas enthaltene Kohlenwasserstoff in der That ein ungesättigter, also durch Brom absorbirbarer sei. Die Analyse des von Brom nicht absorbirten Gases erbrachte diesen Beweis, ich fand nämlich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·00
Nach Zusatz von Sauerstoff	85·61
Nach der Explosion	38·08
Nach Absorption der CO_2	37·78

demnach ist für die Volumeinheit des Gases:

Contraction ..... 1·44
Verbrauchter Sauerstoff . . 0·48

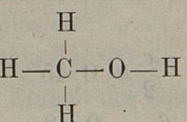
d. h. das Gas ist, da man die geringe durch die Explosion gebildete Kohlensäuremenge vernachlässigen kann, reiner Wasserstoff.

Wir können also aus diesen Versuchen folgendes Resultat ziehen:

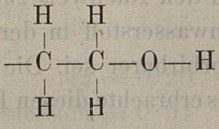
Der Zinkstaub spaltet bei Temperaturen, die zwischen 300—350° C. liegen, die höheren Alkohole — vom Äthylalkohol aufwärts — in die entsprechenden Olefine und Wasserstoff. Der Methylalkohol wird unter denselben Bedingungen in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten, und nur zum

kleinsten Theil zu Grubengas reducirt. Die analoge Zersetzung des Äthylalkoholes in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff tritt erst bei dunkler Rothgluth ein.

Fragen wir uns nach dem Grund dieses exceptionellen Verhaltens des Methylalkoholes gegenüber den höher constituirten Alkoholen, so können wir denselben wohl nur in der festen Bindung der kettenförmig an einander haftenden Kohlenstoffatome suchen. Das Methylalkoholmolekül:



wird dem Zerfalle nicht den Widerstand entgegensetzen können wie das Äthylalkoholmolekül:



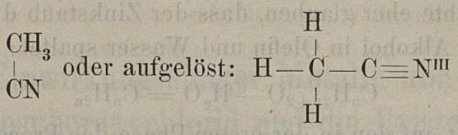
dessen Stabilität durch die Verankerung der beiden Kohlenstoffatome bedeutend erhöht worden ist. Es ist gewiss kein Zufall, vielmehr eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung, dass auch bei den Wärmetönungen, die der Bildung der Alkohole entsprechen, dem Methylalkohol ein relativ kleiner Werth zukommt. Es ist nach Berthelot (Poggend., Beiblätter, I, pag. 671) die Wärmetönung bei den Processen:

$C, H_4, O = +62{\cdot}0$	Differenz
$C_2, H_6, O = +74{\cdot}0$	$+12{\cdot}0$
$C_3, H_8, O = +82{\cdot}0$	$+8{\cdot}0$
$C_5, H_{12}, O = +96{\cdot}0$	$+14{\cdot}0 = 2 \times 7{\cdot}0.$

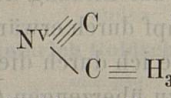
Es nimmt also auch in dieser Reihe der Methylalkohol eine isolirte Stellung ein.

Es liessen sich ferner eine Unzahl von Zersetzungen organischer Verbindungen anführen, die nur in dem festen Aneinanderhaften der Kohlenstoffatome ihre Erklärung finden. Eines der frappantesten, auch von Wurtz (Théorie atomique, pag. 173)

angeführtes Beispiel ist das verschiedene Verhalten der Nitrile und Isocyanüre. Acetonitril:



indem die Kohlenstoffatome direct an einander haften, gibt bei der Behandlnng mit Alkali Essigsäure und Ammoniak, die Kohlenstoffatome können also nicht von einander getrennt werden. Dagegen gibt Methylisocyanür:



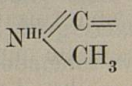
in welchem die beiden Kohlenstoffatome nur durch Intervention des fünfwerthigen Stickstoffes an einander gebunden sind, bei der Behandlung mit Alkali, Methylamin und Ameisensäure, das heisst die beiden Kohlenstoffatome treten unter Zerfall des ursprünglichen Moleküles in zwei verschiedene Moleküle ein.

Freilich hat diese Festigkeit der Kohlenstoffbindung auch ihre Grenzen, insofern bei höherer Temperatur auch das Molekül des Äthylalkoholes vollständig zerfällt.

Es ist ferner hervorzuheben, dass bei dem Zerfallen des Alkoholmoleküles der Sauerstoff als Kohlenoxyd also am Kohlenstoff gebunden austritt, was gewiss für die Erklärung der von mir beobachteten Erscheinungen nicht ohne Belang ist. Insofern nämlich das Auftreten des Kohlenoxydes darauf hinzudeuten scheint, wie fest der Sauerstoff im Alkoholmolekül an dem Kohlenstoff haftet, scheint es mir unwahrscheinlich zu sein, dass die Alkohole zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reducirt werden, die sich dann unter Abspaltung von Wasserstoff in die Olefine verwandeln, etwa nach dem Schema:

---

[1] Wurtz fasst das Isocyanür anders auf. Er nimmt ungesättigten Kohlenstoff darin an, so dass nach ihm die rationelle Formel:



ist. Die von mir gebrauchte Formel dürfte die jetzt allgemein gebräuchliche sein.

$$C_nH_{2n+2}O + Zn = ZnO + C_nH_{2n+2}$$
$$C_nH_{2n+2} - H_2 = C_nH_{2n}.$$

Ich möchte eher glauben, dass der Zinkstaub durch Contactwirkung den Alkohol in Olefin und Wasser spaltet:

$$C_nH_{2n+2}O - H_2O = C_nH_{2n}$$

und dann erst auf den in der ersten Phase des Processes entstandenen Wasserdampf reducirend einwirkt. Das Alkoholhydroxyl würde dann, wie die mit den Propylalkoholen angestellten Versuche erweisen, dem benachbarten Kohlenstoffatom den Wasserstoff entnehmen, dessen es zur Bildung des Wassers benöthigt.

Wie leicht Wasserdampf durch erwärmten Zinkstaub reducirt wird, ist bekannt, und habe ich durch die Reduction der feuchten Kohlensäure, mich davon zu überzeugen Gelegenheit gehabt.

Freilich scheint die Reduction des Methylalkoholes gegen diese Anschauung zu sprechen, aber abgesehen davon, dass die nachgewiesenen Mengen des Grubengases nur minimale sind, könnten ja dieselben auch einem ganz analogen Process ihre Entstehung verdanken, insofern die gewiss nicht existenzfähige Verbindung CH_2 sich durch den reichlich neben ihr entstehenden Wasserstoff in Grubengas verwandeln würde. Derartige Anlagerungen von Wasserstoff sind nichts Neues, z. B. hat Berthelot (C.R.54,515) nachgewiesen, dass das Acetylen durch nascirenden Wasserstoff in Äthylen verwandelt werden kann.

Über die Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid und die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd.

Von **B. Reinitzer,**

k. k. Assistenten an der deutschen techn. Hochschule zu Prag

und

Heinrich Goldschmidt,

stud. phil.

Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. **W. Gintl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1880.)

Über Anregung des Herrn Prof. Dr. W. Gintl hat der Eine von uns bereits vor längerer Zeit Versuche angestellt, welche den Zweck hatten, darzuthun, ob sich nicht auf experimentellem Wege eine Verschiedenheit in dem Bindungsverhältnisse der drei Chloratome des Phosphoroxychlorids nachweisen lasse. Nachdem diese vorläufigen Versuche die Reactionsfähigkeit dieser Verbindung gegen Metalle dargethan hatten, wurde eine Untersuchung der hiebei verlaufenden Processe von uns gemeinsam unternommen. Das Phosphoroxychlorid, welches wir verwendeten, wurde mehrere Male fractionirt und nur die Partie von normalem Siedepunkt benutzt. Durch Prüfung einer kleinen Menge mit Zn und Na wurde die Abwesenheit von ClH constatirt. Die Versuche wurden so angestellt, dass die Metalle und das Chlorid in Röhren eingeschmolzen auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden. Wir lassen nun zunächst die Resultate der einzelnen Versuche folgen.

Einwirkung von Kalium und Natrium.

Blanke Stücke von Kalium in $POCl_3$ eingetragen, überzogen sich mit einer blauen Schichte, ohne weiter einzuwirken. Auch bei durch einige Stunden fortgesetztem Erwärmen auf 100° C. konnte keine Reaction beobachtet werden, ebenso nicht beim Erhitzen auf 150°. Wurde die Temperatur auf 180° gesteigert, so trat die Reaction so stürmisch ein, dass selbst die stark-

wandigsten Röhren zertrümmert wurden. Ein Studium des Vorganges war daher unmöglich. Natrium wirkte bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht ein.

Einwirkung von Silber.

Das von uns verwendete moleculare Silber war nach der Methode von Wislicenus dargestellt.

Bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso bei längerem Erwärmen auf 100° C. zeigte sich keine Einwirkung, Nach fünf Stunden langem Erhitzen auf 250° war der Röhreninhalt verändert, was durch die hierauf folgende Untersuchung bestätigt wurde. Durch Filtration wurde der flüssige Theil von dem festen getrennt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction von 80—90° wurde mit Wasser zersetzt, und in der wässerigen Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und Quecksilberchloridlösung auf das Vorhandensein von phosphoriger Säure geprüft. Durch beide Reagentien entstanden starke Niederschläge von metallischem Silber und Quecksilberchlorür, ferner fanden sich in der Flüssigkeit grosse Mengen von Salzsäure. Aus diesen Reactionen wie aus dem Siedepunkt folgt, dass sich Phosphortrichlorid gebildet hatte. Die höheren Fractionen bestanden anfänglich aus Gemengen von $POCl_3$ mit PCl_3, schliesslich aus reinem $POCl_3$. Im Kolben blieb zuletzt eine zähflüssige Masse zurück, die durch anhaltendes Erhitzen auf 150° C. in einem getrockneten Luftstrom von anhängendem $POCl_3$ völlig befreit wurde. Dieselbe wurde mit einer schwachen chlorfreien Natronlauge unter den geeigneten Vorsichtsmassregeln gegen das Entweichen von HCl zersetzt und wurden in der erhaltenen Lösung Chlor, Orthophosphorsäure und Metaphosphorsäure nachgewiesen. Der Nachweis von Metaphosphorsäure wurde so geführt, dass H_3PO_4 mit Magnesiasolution ausgefällt und das Filtrat mit Salpetersäure gekocht wurde, wonach beim Neutralisiren mit Ammoniak abermals ein Niederschlag von $MgNH_4PO_4$ entstand. Eine Partie der ursprünglichen Lösung mit Essigsäure angesäuert, gab auf Zusatz von Chlorbarium eine weisse Fällung, welche Reaction nur der HPO_3 zukommt. Phosphorige Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Das Vorhandensein von HPO_3 in der Lösung spricht für die Bildung von Phosphorpentoxyd bei dieser Reaction, jenes von Chlor und Ortho-

phosphorsäure für ein nicht flüchtiges Chlorid oder Oxychlorid des Phosphors. Um über die Natur desselben Aufschluss zu erhalten, wurden in gemessenen Mengen der alkalischen Lösung Chlor- und Phosphorsäure-Bestimmungen vorgenommen.

10 CC. mit $AgNO_3$ nach Mohr's Methode titrirt, verbrauchten

0·11323 Gr. $AgNO_3$ entsprechend

0·02365 Gr. Chlor.

20 CC. mit ClH angesäuert, mit NH_3 übersättigt und mit Magnesiasolution gefällt, gaben

0·0735 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend

0·02053 Gr. P.

Das Verhältniss der Atome von Cl und P berechnet sich daraus wie 665:332 oder wie 2:1. Dieses Atomverhältniss sowie die Zersetzungsproducte mit Wasser sprechen für das Vorhandensein des von Geuther und Michaelis entdeckten Pyrophosphorylchlorids $P_2O_3Cl_4$.[1] Aus der festen Masse, die am Filter zurückblieb, wurde die noch anhängende Lösung von P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$ in $POCl_3$ durch Waschen mit Chloroform entfernt, und dieses durch Erhitzen verjagt. Die so erhaltene trockene Masse schmilzt bei starkem Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem weissen Email erstarrt. Sie ist in NH_3 bis auf einen kleinen Rückstand, der sich als Silber erwies, löslich. In der ammoniakalischen Lösung entstand mit NO_3H ein weisser Niederschlag von Chlorsilber im salpetersauern Filtrat durch ClH abermals ein solcher; es waren also noch andere Silbersalze, jedenfalls Phosphate vorhanden. Die ursprüngliche ammoniakalische Lösung gab mit Magnesiasolution im Überschuss versetzt einen Niederschlag von $MgNH_4PO_4$, enthielt also Orthophosphorsäure. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und lieferte hiebei eine abermalige reichliche Fällung, welche die Gegenwart von Pyrophosphorsäure bewies. Eine Bestätigung liefert der Umstand, dass ein anderer Theil des ammoniakalischen Filtrats nach dem Kochen mit einer Säure, wieder starke Orthophosphorsäurereactionen mit Magnesia- und Molybdänsäuresolution zeigt. Metaphosphorsäure konnte weder durch die Eiweiss- noch Barytreaction nachgewiesen werden. Es hatten sich demnach bei der

[1] Ber. Deutsch. Chem. Ges. 4, 766.

Einwirkung von Silber auf Phosphoroxychlorid folgende Verbindungen gebildet: PCl_3, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Ag_3PO_4, $Ag_4P_2O_7$, AgCl. Bei einem zweiten Versuche wurde um den Einfluss der Dauer der Erhitzung zu studiren, das Rohr 48 Stunden einer Temperatur von 250° C. ausgesetzt. Die flüssigen Producte waren dieselben, wie im ersten Falle, doch fanden sich keine Silberphosphate, sondern nur Chlorsilber.

Auf Grund dieser Resultate stellen wir uns den Verlauf der Reaction nach folgenden Gleichungen vor:

1. $Ag_2 + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$
2. $3Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl$
3. $5Ag_2O + 2POCl_3 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$
4. $Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$
5. $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$

Die Richtigkeit von Gleichung 4 erhellt daraus, dass bei längerem Erhitzen die Phosphate sich nicht mehr finden. Gleichung 5 scheint uns darum wahrscheinlich, weil, wie später folgende Versuche zeigen werden, P_2O_5 schon bei niedrigerer Temperatur auftritt, $P_2O_3Cl_4$ dagegen nur bei höherer. Um die Richtigkeit unserer Ansichten zu prüfen, liessen wir $POCl_3$ auf Ag_2O einwirken. $POCl_3$ auf Ag_2O getropft, reagirt sogleich unter starker Erhitzung und Aufkochen. Die Reactionsproducte sind AgCl, Ag_3PO_4, P_2O_5 und merkwürdigerweise auch metallisches Silber. Die Bildung desselben können wir uns nicht erklären. Wir werden weiter unten Gelegenheit haben, auf einen ähnlichen Fall hinzuweisen.

Einwirkung von Kupfer.

Fein vertheiltes Kupfer reagirt mit $POCl_3$ weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. Wird das Rohr einige Stunden auf einer Temperatur von 150—200° C. erhalten, so verwandelt sich das Kupfer in eine schwarze Masse. Die flüssigen Producte wurden von den festen abgegossen und ebenso wie beim Silber beschrieben, behandelt. Phosphortrichlorid hatte sich nicht gebildet; der Rückstand nach dem Verdampfen enthielt P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$. Die im Rohr zurückgebliebene schwarze Masse wurde im Kohlensäurestrom erhitzt, bis alles $POCl_3$ abdestillirt war und

so lange zunächst mit Chloroform, dann mit Wasser gewaschen, bis letzteres keine Phosphorsäurereaction mehr gab. Kupfer war im Waschwasser nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Hierauf wurde mit starker kalter Salzsäure rasch extrahirt und in dieser Lösung Kupferchlorür nachgewiesen. Die farblose Lösung wurde nämlich an der Luft rasch gelb und grün, trübte sich beim Verdünnen mit Wasser milchig und gab überhaupt die Kupferoxydulreactionen. Phosphorsäuren waren in der salzsauren Lösung nicht vorhanden, es hatten sich also keine Kupferphosphate gebildet. Der schwarze Körper löste sich in Salzsäure selbst beim Kochen nicht, dagegen in Salpetersäure beim Erwärmen unter Entwicklung von NO_2 zu einer blauen Flüssigkeit. In derselben wurden grosse Mengen von Kupfer und Phosphorsäure gefunden. Beim Erwärmen der schwarzen Verbindung mit Cyankaliumlösung entwichen Ströme von PH_3. Es kann also kein Zweifel darüber herrschen, dass dieser Körper ein Kupferphosphid ist, entweder Cu_3P_2 oder Cu_6P_2. Dieser Versuch wurde noch einmal mit einem grossen Überschuss von $POCl_3$ wiederholt, wobei die Resultate dieselben blieben. Die bei der Einwirkung des Kupfers entstehenden Producte sind also:

$$P_2O_5,\ P_2O_3Cl_4,\ Cu_2Cl_2,\ Cu_3P_2 \text{ oder } Cu_6P_2.$$

Sie dürften nach folgender Gleichung entstehen:

$$39Cu + 10POCl_3 = 15Cu_2Cl_2 + 3Cu_3P_2 + P_2O_5.$$

$P_2O_3Cl_4$ entsteht wohl erst durch secundäre Einwirkung von $POCl_3$ auf P_2O_5 nach Gleichung 5 beim Silber.

Einwirkung von Quecksilber.

$POCl_3$ wurde mit einem Überschuss von Quecksilber durch 15 Stunden auf 290° C. erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war das Rohr mit weissen Nadeln erfüllt, sowie mit einer theils grauen, theils rothen Masse. Die darüber befindliche geringe Menge Flüssigkeit wurde abgegossen und auf die gewöhnliche Weise untersucht. Das Destillat bestand zum grössten Theile aus Phosphortrichlorid, im Rückstand blieb $P_2O_3Cl_4$ und eine sehr geringe Menge von P_2O_5. Die feste Masse wurde, wie früher beschrieben, getrocknet und gewaschen. Die weissen Nadeln wurden für sich untersucht und erwiesen sich als Quecksilber-

chlorür. Die übrige Masse gab an kalte Chlorwasserstoffsäure nichts ab, ebenso wenig an Alkalien. In NO_3H löste sie sich beim Erwärmen unter Entwicklung von NO_2 auf, bis auf einen Rückstand von Hg_2Cl_2, in der Lösung wurde PO_4H_3 nachgewiesen. Diese Reactionen und die rothe Farbe lassen auf das Vorhandensein eines Quecksilberphosphides schliessen. Als Reactionsproducte treten demnach auf: PCl_3, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Hg_2Cl_2 und Quecksilberphosphid. Bei einem zweiten Rohr, das einen Überschuss von $POCl_3$ enthielt, und längere Zeit auf 250° C. erhitzt wurde, waren die Producte etwas verschieden. Neben Hg_2Cl_2 hatte sich auch $HgCl_2$ gebildet, ferner fand sich auch Quecksilberphosphat. Der Process scheint beim Hg demnach einerseits Ähnlichkeit mit dem beim Kupfer, andererseits mit dem beim Silber zu haben.

Einwirkung von Blei.

Blei im compacten Zustande wurde mit $POCl_3$ längere Zeit auf 250° C. erhitzt, doch konnten kaum Spuren einer Einwirkung beobachtet werden.

Einwirkung von Eisen.

Eisen in Form von Eisenpulver verwendet, reagirt mit $POCl_3$ schon bei 100° C., rascher noch bei 120° C. Der flüssige Theil des Reactionsproductes enthielt PCl_3. Im Rückstand nach der Destillation blieben $FeCl_2$ und P_2O_5. Auf die Gegenwart von freier Phosphorsäure wurde aus der stark sauern Reaction und der Wasserstoffentwicklung mit metallischem Eisen geschlossen. Der Rückstand im Rohr bestand aus Ferroorthophosphat, Ferrochlorid und unverändertem metallischem Eisen. Das $Fe_3(PO_4)^2$ geht bei der Behandlung mit Wasser zum Theil in Lösung über, welche wie ein directer Versuch lehrt, durch die Anwesenheit von $FeCl_2$ vermittelt wird. Die den Verlauf der Reaction kennzeichnenden Gleichungen dürften folgende sein:

1. $Fe + POCl_3 = FeO + PCl_3$
2. $6FeO + 2POCl_3 = Fe_3(PO_4)^2 + (FeCl_2)^3$
3. $Fe_3(PO_4)^2 + 2POCl_3 = 3FeCl_2 + 2P_2O_5$.

Einwirkung von Zink.

Die Zinkreaction nimmt einen wesentlich anderen Verlauf als die bisher abgehandelten. Wird blankes Zink mit $POCl_3$ in Berührung gebracht, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit eine Trübung ein, und nach einigen Stunden hat sich ein bedeutender Niederschlag eines rothen amorphen Körpers abgeschieden. Diese Erscheinung ist schon von Casselmann [1] beobachtet, jedoch nicht richtig interpretirt worden.

Die Reaction nimmt einen bedeutend rascheren Verlauf, wenn man im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. erhitzt. Nach Verlauf weniger Stunden ist das Rohr bis zur Undurchsichtigkeit mit dem rothen Körper gefüllt. Abgesehen von dieser Substanz fanden sich im überschüssigen $POCl_3$ gelöst, Zinkchlorid und metaphosphorsaures Zink. Phosphortrichlorid hatte sich nicht gebildet.

Den rothen Körper schieden wir anfänglich auf die Weise ab, dass wir die darüberstehende Flüssigkeit möglichst vollständig abgossen, den noch anhängenden Rest von $POCl_3$ mit Wasser zersetzten, und dann so lange auf einem Filter mit Wasser wuschen, als dasselbe noch eine Chlorreaction gab. Der rothe Körper wurde sodann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Präparat stellte ein zartes, orangerothes Pulver dar, in welchem grosse Mengen von Phosphor, sowie Spuren von Kohlenstoff und Zink gefunden wurden. Von letzterem konnte es durch mehrmaliges Waschen mit starker Salzsäure ganz befreit werden. In feuchtem Zustand entwickelt der Körper Phosphorwasserstoff, ebenso beim Kochen mit Kalilauge, wobei er sich schwärzt, und phosphorsaures und phosphorigsaures Kali liefert. Ammoniakdampf schwärzt ihn ebenfalls. Aus Silber-, Gold- und Quecksilberoxydulsalzen werden durch ihn die Metalle reducirt. Im Wasserstoffstrom in einem Schiffchen erhitzt, entwickelt er Phosphordämpfe, während Kohle und Phosphorpentoxyd zurückbleibt. Der wässerige Auszug des schwarzen Rückstandes gab nämlich die Reactionen der HPO_3 und die ausgewaschene

[1] Ann. Chem. 98, pag. 213.

schwarze Masse reducirte beim Glühen Kupferoxyd, wobei Kohlensäure entwich. Der rothe Körper zeigte demnach bis auf den Kohlenstoffgehalt, der jedenfalls vom Zink herrührte und mechanisch beigemengt war, alle Eigenschaften jener Verbindung, welche 1837 von Leverrier [1] als Phosphoroxyd P_4O bezeichnet und beschrieben wurde. Leverrier erhielt den Körper durch die allmälige Oxydation einer Lösung von Phosphor in Phosphortrichlorid. Obgleich die Eigenschaften des Körpers von denen des amorphen Phosphors durchaus abweichen, auch die Analysen von Leverrier und Pelouze ziemlich auf die oben angeführte Formel stimmen, stellte Schrötter 1851 dennoch in einer vorläufigen Mittheilung die nicht weiter begründete Behauptung auf, dass alle bisher unter dem Namen von Phosphoroxyd beschriebenen Körper entweder bloss amorpher Phosphor, oder Gemenge desselben mit phosphoriger Säure seien. Die Annahme eines Gehaltes von phosphoriger Säure erscheint schon darum unzulässig, weil ja Leverrier sein Präparat vor der Analyse mit Wasser gewaschen und sodann rasch im Vacuum getrocknet hatte. Die Möglichkeit einer nachträglichen Bildung von phosphoriger Säure im Vacuum kommt bei der bekannten ausserordentlich grossen Indifferenz des amorphen Phosphors gegen oxydirende Einflüsse, gar nicht in Betracht. Trotzdem verschwand auf die Angabe Schrötter's hin das Phosphoroxyd seit dieser Zeit aus den Lehrbüchern. — Um uns über die Existenz oder Nichtexistenz dieser Verbindung Gewissheit zu verschaffen, stellten wir dieselbe nach der Methode von Leverrier dar. Wir fanden dabei die Angaben Leverrier's über Darstellung und Eigenschaften des Körpers vollkommen bestätigt, und zeigte er bis auf die lichtere Farbe die grösste Ähnlichkeit mit dem aus Zn und $POCl_3$ erhaltenen.

Zur P-Bestimmung wurden 0·1108 Gr. der getrockneten, genau nach Leverrier's Vorschrift dargestellten Verbindung mit $KClO_3$ und ClH oxydirt und mit Magnesiasolution gefällt. Der Niederschlag wurde, um ihn kalifrei zu erhalten, nach dem Waschen noch einmal in ClH gelöst und mit NH_3 unter Zusatz von etwas Magnesialösung neuerdings gefällt.

---

[1] Ann. Pharm. 27. 167 u. J. pr. Ch. 14, 18.

Nach dem Glühen wurden erhalten:

0·3466 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·0967 Gr. P.

Berechnet für P_4O	Gefunden
88·57 % P.	87·4 % P.

Die Abweichung von circa 1 Perc. findet ihre Erklärung in der Schwierigkeit des vollständigen Trocknens im Vacuum. Wir wollen hier noch bemerken, dass wir vorläufig nur von dem von Leverrier dargestellten Körper behaupten, dass er Phosphoroxyd sei. Bezüglich der anderen vor der Entdeckung des amorphen Phosphors Phosphoroxyd genannten Körper sind unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Bei der Analyse des von uns bei der Einwirkung von Zink auf $POCl_3$ erhaltenen rothen Körpers, erhielten wir anfänglich weniger Phosphor als der Formel P_4O entspricht.

1. 0·0590 Gr. mit HNO_3 unter Vermittlung von $AgNO_3$ oxydirt, gaben 0·1730 Gr. $Mg_2P_2O_7$.
2. 0·0972 Gr. ebenso behandelt, gaben 0·2986 Gr. $Mg_2P_2O_7$.
3. 0·0784 Gr. gaben 0·2421 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
88·57 %	82·4 %	85·8 %	86·25 %

Der Mindergehalt an P erklärt sich aus dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasser, welches letztere auch bei lange fortgesetztem Trocknen im Vacuum nicht vollständig zu entfernen ist. Um von allen Fehlerquellen unabhängig zu sein, wurde eine Partie des Körpers auf folgende Weise dargestellt und analysirt: Möglichst reines Zink in dünnen Blättern wurde mit $POCl_3$ in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, die Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Körper sodann abgegossen, der letztere durch Decantation von ihr getrennt, und sodann mit einer frischen Partie $POCl_3$ im zugeschmolzenen Rohr neuerdings erhitzt, um ihn von etwa beigemengtem Zink zu befreien. Nun wurde abermals decantirt, das anhängende $POCl_3$ durch Waschen mit Chloroform entfernt, dieses letztere sodann verdunstet, worauf der Körper mit HCl und Wasser gewaschen, und im Vacuum mehrere Tage bis zur Erreichung constanten

Gewichtes getrocknet wurde. Hierauf wurde in einem Theil der Phosphorgehalt, im anderen der Kohlenstoff- und Wassergehalt bestimmt. Die Substanz war, wie ein qualitativer Versuch lehrte, vollkommen Zn- und Cl frei.

1. Phosphorbestimmung.

0·0949 Gr. mit ClH und $KClO_3$ oxydirt und zweimal mit Magnesiasolution gefällt, gaben 0·27604 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·07709 P.

2. Kohlenstoff- und Wasserbestimmung.

0·10685 Gr. wurden, mit vorher geschmolzenem $K_2Cr_2O_7$ gemengt, nach Art einer Elementaranalyse verbrannt, und lieferten 0·0004 Gr. CO_2 und 0·0088 Gr. H_2O.

Bei der Berechnung wurde der C-Gehalt vernachlässigt und das Wasser als solches in der Verbindung angenommen. Unter diesen Annahmen ergeben sich folgende Zahlen:

P	= 81·21	Perc.
H_2O	= 8·25	„
O	= 10·53	„
	99·99	

Atomverhältniss von P und O.

$$\frac{81{\cdot}21}{31} = 2{\cdot}61 \qquad \frac{10{\cdot}53}{16} = 0{\cdot}65$$

$$0{\cdot}65 : 2{\cdot}61 = 1 : 4{\cdot}01.$$

Somit ist die Formel P_4O gerechtfertigt. Es ist möglich, obwohl nicht wahrscheinlich, dass das Phosphoroxyd beim Waschen mit dem Wasser eine chemische Verbindung eingeht. Das von Leverrier beschriebene Hydrat kann es wohl nicht sein, da dasselbe wie er angibt, im Vacuum das Wasser verliert. Versuche, den Körper durch Erwärmen im Luftstrom vom Wasser zu befreien, misslangen, da sofort Oxydation und Gewichtszunahme (in einem Falle nach zwei Stunden circa 30 %) eintrat. Einen Versuch, die nach der letztbeschriebenen Methode dargestellte Verbindung durch Trocknen in einem erwärmten Wasserstoff oder Kohlensäurestrom völlig rein darzustellen, behalten wir uns noch vor.

Aus der Bildung des P_4O durch die langsame Oxydation einer Phosphorlösung glauben wir schliessen zu dürfen, dass das-

selbe durch Anlagerung eines Atoms Sauerstoff an ein Molekül P_4 entsteht. [1]

Um nun auf den Verlauf der Zinkreaction zurückzukommen, so glauben wir, dass dieselbe nach folgenden Gleichungen vor sich geht.

1. $9Zn + 4POCl_3 = 6ZnCl_2 + 3ZnO + P_4O$.
2. $4ZnO + 2POCl_3 = Zn(PO_3)^2 + 3ZnCl_2$.

Dass der letztere Theil der Reaction wirklich so verläuft, haben wir experimentell nachgewiesen, indem wir ZnO mit $POCl_3$ zusammenbrachten, wobei wir in der That $Zn(PO_3)^2$ und $ZnCl_2$ erhielten. Zink wirkt also bei 100° C. anders auf $POCl_3$ ein, als die meisten der bis jetzt abgehandelten Metalle. Der Verlauf der Einwirkung gewinnt aber sogleich an Ähnlichkeit mit dem beim Ag etc. beschriebenen, wenn man dieselbe bei 250° C. vor sich gehen lässt. Es tritt dann ausser den schon genannten Verbindungen noch Phosphortrichlorid auf und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Phosphorpentoxyd und Pyrophosphorychlorid, deren Nachweis indessen wegen der Anwesenheit von $ZnCl_2$ und $Zn(PO_3)^2$, welche sich neben ihnen in Lösung befinden, schwierig zu führen ist.

Wie aus den angeführten Resultaten hervorgeht, sind die Angaben Casselmann's über diese Reaction, dahin gehend, dass sich hiebei Zinkchlorid, Zinkoxyd und Phosphor bilde, unrichtig.

Wir versuchten auch die Einwirkung von Zn auf PCl_3, doch selbst beim Erhitzen auf 290° C. durch 12 Stunden hatten sich nur höchst unbedeutende Mengen eines dunkelrothen Körpers abgeschieden. Cadmium verhält sich gegen $POCl_3$ anders als Zink. Es reagirt damit weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° C.

---

[1] Über die bei der langsamen Oxydation der Lösungen des P in CS_2, $CHCl_3$ und $(C_2H_5)^2O$, sowie über die bei der Einwirkung von PH_3 auf $POCl_3$ und von H_2O auf P_2J_4 entstehenden Verbindungen, endlich über den Zusammenhang der von Gautier dargestellten Verbindungen mit dem P_4O ist eine Untersuchung im Gange, und wird der Eine von uns über die Resultate derselben später berichten.

Einwirkung von Magnesium.

Magnesium reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit $POCl_3$, energischer noch bei 100° C. Das Rohr erscheint dann nach einigen Stunden mit einer gelblichen, krystallinischen Masse erfüllt. Die von ihr abgegossene Flüssigkeit bestand aus Phosphortrichlorid und $POCl_3$ und enthielt nichts gelöst. Die feste Substanz wurde durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von $POCl_3$ befreit, und mit Wasser behandelt. Sie löste sich darin unter Abscheidung orangegelber Flocken. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und gewaschen, und zeigten alle Eigenschaften und Reactionen des Phosphoroxydes, das aber bei dieser Reaction n weit geringerer Menge auftritt, als beim Zink. Die wässerige Lösung enthielt Magnesium, Chlor und Orthophosphorsäure. Es hatten sich also $MgCl_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$ gebildet. Dass $Mg_3(PO_4)^2$ in einer Chlormagnesiumlösung löslich ist, haben wir durch einen directen Versuch nachgewiesen.

Einwirkung von Aluminium.

$POCl_3$ mit Aluminium einige Stunden auf 100° C. erhitzt, verwandelt sich in eine braune, zähe Masse. Dieselbe wurde mit frischem $POCl_3$ extrahirt und fanden sich in diesem Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid gelöst. Der Rückstand wurde durch Erhitzen von den flüchtigen Producten befreit und sodann mit Wasser behandelt. Er löste sich bis auf einen gelben flockigen Körper vollständig. Derselbe zeigte alle Reactionen des Phosphoroxydes, unterschied sich aber durch eine hellgelbe Farbe von den bisher erhaltenen. In der wässerigen Lösung fanden sich Aluminium, Chlor und Orthophosphorsäure. Es hatten sich also analog dem Vorgang beim Magnesium PCl_3, P_4O, Al_2Cl_6 und $Al_2(PO_4)_2$ gebildet.

Einwirkung von Zinn.

Der Versuch, den wir mit Zinn anstellten, missglückte. Es konnte vorläufig nur so viel constatirt werden, dass bei 100° C.

eine Reaction stattfand, bei welcher sich ein Chlorid und kein Phosphoroxyd ausschied. Wir beabsichtigen, diese Reaction noch weiter zu studiren.

Ausser diesen Metallen haben wir noch einige Metalloide in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Einwirkung von Phosphor.

Der Umstand, dass der Sauerstoff des Phosphoroxychlorides durch viele Metalle entzogen wird, veranlasste uns, die Einwirkung dieses leicht oxydirbaren Elementes zu untersuchen. Dieselbe findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, sondern beginnt erst langsam bei 150° C., rascher verläuft sie bei 250° C., doch muss man immerhin einige Tage erhitzen, um erhebliche Mengen der Reactionsproducte zu erhalten. Hat man einen Überschuss von Phosphor angewendet, so sind die Rohrwandungen mit einer cochenillerothen Masse überzogen. Ein solches Rohr wurde geöffnet und die in demselben befindliche Flüssigkeit mehrere Male fractionirt. Die zwischen 75—80° C. siedende Fraction gab die Reactionen des Phosphortrichlorides, da aber in derselben Phosphor aufgelöst war, der durch wiederholte Destillation nicht entfernt werden konnte, erschien es räthlich, eine Cl- und P-Bestimmung darin vorzunehmen. 1·7331 Gr. der Flüssigkeit wurden in einem zugeschmolzenen Rohr mit Wasser zersetzt und auf 0·5 Liter verdünnt.

1. 100 CC. mit HNO_3 und $AgNO_3$ gefällt, gaben 1·0503 Gr. AgCl entsprechend 0·2598 Gr. Cl.

2. 50 CC. ebenso behandelt, gaben 0·5246 Gr. AgCl entsprechend 0·1297 Gr. Cl.

3. 30 CC. mit HCl und $KClO_3$ oxydirt und mit Magnesiasolution zweimal gefällt, gaben 0·0957 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·02673 Gr. P.

Berechnet für PCl_3	Gefunden
P . . . . 22·55	24·74
Cl . . . 77·45	74·96
100·00	99·7

Dadurch, dass die Zahlen für Cl und P nahezu 100 gaben, ist der Beweis geliefert, dass wir es nicht mit einer Lösung von Phosphor in Phosphoroxychlorid, sondern mit einer solchen in Phosphortrichlorid zu thun hatten.

Der rothe Körper, der sich gebildet hatte, wurde durch Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Phosphor befreit, und einer Analyse unterworfen.

0·1309 Gr. wurden mit ClH und $KClO_3$ oxydirt, zweimal mit Magnesiasolution gefällt und gaben 0·4204 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·11642 Gr. P.

Berechnet für P_4O	Gefunden
88·57 %	88·91 %

Die Abwesenheit von Cl wurde durch einen besonderen Versuch constatirt.

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung des Phosphoroxydes. Seine Eigenschaften sind aber wesentlich von denen des mit Zink erhaltenen verschieden. Er wird von Wasser und von Alkalien nicht angegriffen, reducirt auch nicht die edlen Metalle aus ihren Salzen und nähert sich überhaupt in seinem Verhalten dem amorphen Phosphor. Sein specifisches Gewicht 1,48 ist aber beträchtlich kleiner als das des letzteren (2, 1). Es scheint demnach der Schluss gerechtfertigt, dass es vom Phosphoroxyd P_4O ebenso zwei Isomere gibt, wie vom Phosphorsulfid P_4S. Aus einem Rohre, das so lange erhitzt worden war, bis sich kein freier Phosphor mehr darin vorfand, wurde die Flüssigkeit eingedampft, wobei als Rückstand Pyrophosphorylchlorid und etwas Phosphorpentoxyd gefunden wurden. Diese Verbindungen dürften wahrscheinlich durch weitere Einwirkung von $POCl_3$ auf P_4O entstanden sein. In einem Rohr, das nur sehr wenig P enthielt, bildete sich kein P_4O, dagegen bedeckten sich die Wände mit einer durchscheinenden Masse, wie sie öfter in Röhren beobachtet wurde, in welchen P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$ entstanden waren.

Die Einwirkung des Phosphors auf Phosphoroxychlorid erscheint also nach folgender Gleichung verlaufend:

$$P_4 + POCl_3 = P_4O + PCl_3$$

Einwirkung von Arsen.

Gepulvertes Arsen reagirt mit $POCl_3$ erst bei 250° C. und auch bei dieser Temperatur dauert es mehrere Tage, bis es gänzlich verschwunden ist. Die Flüssigkeit wurde destillirt, es blieb ein Rückstand, der Phosphorpentoxyd und Pyrophosphorylchlorid enthielt. Das Destillat wurde fractionirt und ergab:

1. Eine Fraction von 75—95° C. In derselben wurde Phosphortrichlorid nachgewiesen.
2. Eine Fraction von 95—115° C. Diese bestand der Hauptmasse nach aus unverändertem $POCl_3$.
3. Eine Fraction von 115—135° C. Dieselbe lieferte beim Zersetzen mit Wasser arsenige Säure. Sie enthielt demnach Arsentrichlorid.

Die Reactionsphasen dürften demnach folgenden Gleichungen entsprechen:

1. $As_4 + 6POCl_3 = As_4O_6 + 6PCl_3$
2. $As_4O_6 + 4POCl_3 = 2P_2O_5 + 4AsCl_3$
3. $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$

Die Einwirkung des Arsentrioxydes wurde, um die Richtigkeit von Gleichung 2 und 3 zu prüfen, ebenfalls studirt. Bei 250° C. verlief dieselbe so, wie es diese Gleichungen verlangen. Als aber ein Rohr nur bis 200° C. erhitzt und bei dieser Temperatur längere Zeit erhalten wurde, trat merkwürdigerweise eine Ausscheidung von metallischem Arsen ein. Es scheint dies ein Analogon der Silberausscheidung bei der Reaction von Ag_2O und $POCl_3$ zu sein.

Einwirkung von Schwefel.

Schwefelblumen wurden mit $POCl_3$ 24 Stunden lang auf 250° erhitzt, wobei eine intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit und deutliche Auflösung des Schwefels in derselben beobachtet wurde. Nach dem Erkalten war das Rohr mit einer Menge schwachgelblicher, durchsichtiger Krystallblättchen, welche in

einer farblosen Flüssigkeit sich befanden, erfüllt. Eine genaue Untersuchung lehrte, dass die Krystalle aus Schwefel bestanden, die Flüssigkeit aber unverändertes Phosphoroxychlorid war, in welchem letzteren der Schwefel bei höherer Temperatur demnach unverändert löslich ist.

Überblickt man das Verhalten der Elemente, welche wir auf $POCl_3$ einwirken liessen, so erkennt man leicht, dass eine Verschiedenartigkeit der Bindung der drei Chloratome des Phosphoroxychlorids nirgend hervortritt. Wie abweichend von einander die Wirkungen der betrachteten Metalle und Metalloide auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so lässt sich doch bald erkennen, dass es sich hiebei eigentlich nur um zwei Fälle handelt.

In dem einen, häufiger eintretenden Falle, wird dem Phosphoroxychloridmolekül der Sauerstoff entzogen und es entsteht Phosphortrichlorid.

Im anderen, seltener vorkommenden Falle treten alle drei Chloratome und ein Theil des Sauerstoffes an das betreffende Element unter Bildung von Phosphoroxyd.

Alle übrigen Producte verdanken ihre Entstehung secundär verlaufenden Processen. Complicationen können auch dadurch eintreten, dass, wie bei Mg und Al die beiden Processe neben einander gleichzeitig verlaufen. Die Entstehung einer Verbindung $POCl_2$ oder einer Polymeren, die für den Fall der Ungleichwerthigkeit der drei Chloratome zu erwarten wäre, konnte bei keiner Reaction beobachtet werden. Es ergibt sich aus dem Gesagten aber auch noch die weitere Folgerung, dass das Sauerstoffatom im $POCl_3$-Molekül loser gebunden erscheint, als die drei Chloratome, welcher Schluss insbesondere durch den Umstand gerechtfertigt wird, dass dem $POCl_3$ der O in der That auch durch freien Phosphor entzogen wird.

Die Reaction:

$$POCl_3 + P_4 = PCl_3 + P_4O$$

zeigt sehr deutlich, dass freier P zum O eine grössere Affinität besitzt, als solcher welcher, zu Folge der Anwesenheit dreier

Chloratome in PCl_3 überzugehen vermag. Diese Verhältnisse liefern keine zwingenden Gründe für die Annahme der Drei- oder Fünfwerthigkeit des Phosphors, sie lassen sich unter beiden Voraussetzungen erklären.

Es sei uns zum Schlusse noch gestattet, die angenehme Pflicht zu erfüllen, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Gintl für die werthvolle Hilfe in Rath und That, die er uns jederzeit bereitwilligst angedeihen liess, sowie für alle die Aufmerksamkeit, welche er dieser Arbeit zugewendet hat, unsern tiefempfundenen und verbindlichsten Dank zu sagen.

Über einige Umwandlungsproducte der Rufigallussäure und das sogenannte Oxychinon.

Von Dr. **Joseph Schreder.**

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. April 1880.)

Vor längerer Zeit hat Malin[1] Rufigallussäure mit schmelzendem Kalihydrat behandelt und dabei einen Körper erhalten, dem er nach den Ergebnissen der Analyse die Formel $C_6H_4O_3$ zuschrieb, und den er Oxychinon nannte. Kekulé[2] sprach die Vermuthung aus, dass das Oxychinon vielleicht zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zum Hydrochinon, und dasselbe demnach als ein Hydroxylderivat des Chinons zu betrachten sei. Inzwischen wurde durch die Arbeiten von Jaffé,[3] Klobukowski und Nölting[4] die Rufigallussäure als ein Anthracenderivat erkannt und von Klobukowski[5] dieselbe als Hexaoxyanthrachinon bestimmt. Mit der erkannten Constitution der Rufigallussäure wurde aber die Bildung eines Körpers von der Structur des Oxychinons ziemlich unwahrscheinlich, und es erschien daher die Wiederholung der Malin'schen Arbeit geboten.

Ich folgte anfangs genau den Angaben Malin's und verschmolz Rufigallussäure in Partien von 5—6 Grm. mit der dreifachen Menge Ätzkali. Dabei machte ich jedoch die unliebsame Beobachtung, dass beim Eintreten der Reaction die Temperatur der Schmelze so steigt, dass häufig ein Verglimmen derselben eintritt. Ich überzeugte mich jedoch bald, dass bei Anwendung der sechsfachen Menge Ätzkali dieser Übelstand nicht nur ver-

[1] Ann. d. Ch. 141. p. 345.
[2] Lehrbuch d. org. Ch. III. p. 157.
[3] Berl. Br. III. 694.
[4] Ibid. VIII. 931.
[5] Ibid. X. 880.

mieden wird, sondern dass man auch unter diesen Umständen grössere Quantitäten von Rufigallussäure auf einmal verarbeiten kann und eine namhafte Zeitersparniss erzielt. Ich blieb zuletzt bei folgendem Verfahren stehen.

30 Grm. Rufigallusäure wurden nach und nach in die sechsfache Menge geschmolzenen Ätzkalis eingetragen. Die anfangs fast schwarzgrün gefärbte Schmelze beginnt nach wenigen Minuten unter lebhaftem Schäumen in ein lichtes Braun überzugehen, und sich in eine feinblasige Masse zu verwandeln, die nach einiger Zeit einzusinken beginnt. Ich unterbrach dann die Schmelze und trug den erkalteten braungefärbten Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäure ein. Es resultirte eine dunkelrothbraun gefärbte Lösung, die zur Entfernung sehr geringer Mengen kohliger Ausscheidungen filtrirt wurde. Eine bis zu 25 Perc. gehende Ausscheidung humusartiger Materien, wie Malin[1] beschreibt, beobachtete ich nie. Das erkaltete Filtrat wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers einen lichtgelb gefärbten syrupösen Rückstand, der nach einigen Tagen unter starkem Nachdunkeln krystallinisch erstarrt war. Mit kaltem Wasser behandelt, löste sich derselbe mit dunkelbrauner Farbe und unter Abscheidung eines nahezu unlöslichen krystallinischen Pulvers. Mit der Bunsen'schen Pumpe wurde der krystallinische Körper (*A*) von der dunkelbraun gefärbten Mutterlauge (*B*) getrennt.

Der mit (*A*) bezeichnete krystallinische Körper, das Oxychinon Malin's, wurde in verdünntem Alkohol gelöst und durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat gereinigt. Der zuerst herausfallende Niederschlag von fast schwarzgrüner Farbe wurde abfiltrirt, und das nun lichtweingelb gefärbte Filtrat vollkommen ausgefällt. Der canariengelbe Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbter Rückstand, der in alkoholischer Lösung mit Thierkohle wiederholt behandelt, nach Zusatz von etwas heissem Wasser langsam in feinen Nadeln krystallisirte. Von der Mutterlauge getrennt, stellen dieselben eine röthlich-

[1] L. c.

braune, aus verfilzten Nadeln bestehende Krystallmasse dar. In kaltem Wasser ist dieser Körper äusserst schwer löslich, etwas mehr in heissem, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther und Benzol. Er lässt sich weder destilliren, noch sublimiren. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist unmöglich, da derselbe bei 230° sich dunkelbraun zu färben beginnt und ohne zu schmelzen verkohlt.

Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid eine rein dunkelkornblumenblaue, sehr empfindliche Farbenreaction, während Malin unter diesen Umständen für sein Oxychinon eine violette angibt. Die blaue Farbe verblasst nach kurzer Zeit (1—2 Minuten) geht in Blaugrün über, und dann auf Zusatz von wenig kohlensaurem Natron in ein lebhaftes Roth. Die übrigen Eigenschaften fand ich übereinstimmend mit den von Malin beschriebenen.

Die Analysen lieferten Zahlen, die für Kohlenstoff etwas höher lagen als diejenigen, welche von Malin für das Oxychinon gefunden wurden.

1. 0·2800 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·5975 Grm. CO_2 und 0·093 Grm. H_2O
2. 0·2860 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·6100 Grm. CO_2 und 0·094 Grm. H_2O
3. 0·1865 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·4050 Grm. CO_2 und 0·061 Grm. H_2O

	1	2	3	Malin im Mittel	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	58·19	58·16	59·22	57·52	58·06
H	3·69	3·65	3·63	3·57	3·23

Der Körper war offenbar noch nicht vollkommen rein.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren und namentlich durch Behandeln einer ätherischen Lösung desselben mit Thierkohle gelang es, denselben vollkommen weiss zu erhalten.

Die Analyse des so gereinigten Körpers gab nun folgende Zahlen.

1. 0·275 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·604 Grm. CO_2 und 0·0916 Grm. H_2O

2. 0·1975 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·433 Grm. CO_2 und 0·0665 Grm. H_2O

	1	2	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_{11}$
C	59·83	59·84	59·75
H	3·73	3·74	3·74

Der lufttrockene Körper gab bei 150° getrocknet 12·89 Perc. Krystallwasser ab. Für $C_{24}H_{18}O_{11}+4H_2O$ berechnet sich 12·99 Perc. H_2O.

Um nun über die Constitution dieses Körpers einigen Aufschluss zu erhalten, wurde derselbe der Zinkstaubreaction unterworfen. Mit der 20fachen Menge Zinkstaub gemengt und in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, erhielt ich einen Kohlenwasserstoff, der die bekannten Eigenschaften des Diphenyls zeigte. Der Schmelzpunkt des sublimirten Kohlenwasserstoffs lag bei 71·8.

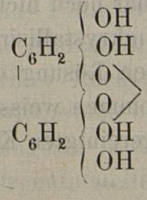
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2044 Grm. gaben 0·6992 Grm. CO_2 und 0·123 Grm. H_2O

		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93·29	93·51
H	6·68	6·49

Die Ausbeute an Diphenyl ist eine der theoretischen sehr nahe kommende.

Die von Malin und anfänglich auch von mir für den noch nicht ganz reinen Körper gefundenen Zahlen liessen sich im Zusammenhange mit der Thatsache, dass derselbe ein Diphenylderivat sei, am ehesten einer Formel $C_{12}H_8O_6$ (der doppelten des Oxychinons) anpassen, die etwa



zu schreiben gewesen wäre. Aber die Zahlen für die ganz reine Substanz gestatteten diese einfachere Formel nicht, und führten

unzweifelhaft zu der oben gegebenen, die demnach als ein ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls aufzufassen ist.

$$\begin{matrix} C_{12}H_4(OH)_5 \\ C_{12}H_4(OH)_5 \end{matrix} \Big\rangle O$$

Der Körper ist ziemlich beständig. Längeres Schmelzen mit Kalihydrat lässt ihn ganz unverändert. Eine Anzahl von Versuchen, die noch unter der Voraussetzung der Richtigkeit der einfacheren Formel ausgeführt wurden, und die Darstellung eines Hexaoxydiphenyls durch Addition von Wasserstoff oder eines Cedrirets durch Methylirung bezweckten, ergaben sämmtlich ein negatives Resultat. Bei stundenlangem Kochen mit Zink und Schwefelsäure bleibt er ganz unangegriffen. Mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor in Röhren auf 180° erhitzt, verwandelt er sich in eine gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln ausser Jodwasserstoffsäure unlösliche Substanz. Leider konnte davon nicht so viel gesammelt werden, um seine Natur zu constatiren. Längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung desselben ist ohne jegliche Wirkung.

Unter dem Einflusse von Kalihydrat und Jodmethyl in den berechneten Mengenverhältnissen bei 180° erhitzt, wird er zu einer braunen, amorphen, firnissartigen Masse.

Die mit (*B*) bezeichnete Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, mit sehr wenig Bleiacetat versetzt, der schwarzgrüne Bleiniederschlag abfiltrirt und das schwach gelb gefärbte Filtrat mit Bleiacetat ausgefällt. Da ich die Beobachtung gemacht hatte, dass die freiwerdende Essigsäure grosse Mengen des Bleiniederschlages auflöst, so wurde dieselbe mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft. Ich erhielt so einen lichtgelb gefärbten voluminösen Niederschlag (*a*), der abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde. Das Filtrat war wasserhell und gab mit ammoniakalischem Bleiacetat versetzt, einen reichlichen, blendend weissen, flockigen Niederschlag (*b*), der gleichfalls abfiltrirt und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wurde.

Der oben mit (*b*) bezeichnete Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Schwefelblei nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers einen lichtbraun gefärbten krystallinischen Rückstand, der mit Eisenchlorid die prachtvolle violette Färbung der Salicylsäure zeigte. Da nun bekanntlich Salicylsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so wurde die erhaltene Krystallmasse in Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, und der nach dem Verjagen des Äthers bleibende Rückstand durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Ich erhielt so weisse, feine Nadeln, die nach Schmelzpunkt, Eisenchloridreaction, Löslichkeit in Chloroform und Sublimationsart Salicylsäure sein mussten, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C....61·03	60·87
H.... 4·57	4·35

Die Hauptmenge der Krystallmasse war jedoch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wurde aus der wässerigen Lösung durch Entfärbung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren von einer sehr kleinen Menge zurückgebliebener Salicylsäure getrennt. Ich erhielt so eine in feinen Warzen krystallisirende Säure die mit Eisenchlorid keine Färbung gab, unzersetzt sublimirte, bei 197° schmolz und einen süssen Geschmack zeigte. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den für (Meta) Oxybenzoësäure angegebenen überein. Die Säure enthielt kein Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C....61·17	60·87
H.... 4·52	4·35

Die trockene Säure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab beim Verdünnen mit Wasser die charakteristische grüne Fällung der gemischten Anthraflavone.

Der mit (*a*) bezeichnete Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das röthlichgelbe Filtrat, vom Schwefelblei nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers eine dunkelgefärbte Krystallmasse. Alle Versuche, dieselbe durch Thierkohle und häufiges Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten. Dieselbe wurde daher in Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Barium abgesättigt, und die tief braunroth gefärbte Lösung so lange mit Äther ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Verjagen des Äthers eine firnissartige braune Schmiere, zu einer weiteren Untersuchung nicht einladend. Diese braune, amorphe Masse kann wohl als Zersetzungsproduct von geringen Mengen noch in den Mutterlaugen enthaltenen Äthers des Hexaoxydiphenyls aufgefasst werden, dessen Anwesenheit in derselben manchmal auch direct nachgewiesen werden konnte. Der zu Anfang bei den oben beschriebenen Bleifällungen entstehende schwarzgrüne Niederschlag enthält ebenfalls neben schmierigen Zersetzungsproducten noch unreinen Äther. Das vom Äther nicht gelöste Bariumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat vom Bariumsulfat nun neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Nun erhielt ich aus den ätherischen Auszügen einen schwach bräunlich gefärbten Rückstand, der in siedend heissem Wasser aufgenommen und mit Thierkohle versetzt nach längerem Kochen ein wasserhelles Filtrat gab, das nach dem Erkalten eine blendend weisse Krystallisation absetzte. Schon das äussere Ansehen zeigte, dass hier ein Gemenge vorlag. Versuche, dasselbe durch verschiedene Lösungsmittel zu trennen, misslangen, und nur ein fortgesetztes fractionirtes Umkrystallisiren aus Wasser, führte zum Ziele. Es gelang mir so, das Gemenge in zwei Körper zu trennen, von denen der eine, in weitaus überwiegender Menge vorhandene, in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirte, der zweite, nur in sehr geringer Menge auftretende, ein krystallinisches Pulver darstellte. Beide waren Säuren und wie die Analyse zeigte Oxyphtalsäuren.

In Nadeln krystallisirende Säure: Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem, sowie in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich. Sie wird durch Eisenchlorid

schwach gelblich gefärbt und schmilzt constant bei 287·5° C. (uncorr.), wobei sie sich dunkel färbt. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° ausgetrieben werden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0·2572 Grm. Substanz 0·497 Grm. CO_2 und 0·078 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C....52·69	52·74
H.... 3·36	3·29

0·1863 Grm. lufttrockener Substanz verloren 0·0305 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_8H_6O_5+2H_2O$
H_2O....16·37	16·51

Neutrales Bariumsalz durch Absättigen der heissen wässerigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in wetzsteinförmigen mikroskopischen Nadeln, ist, einmal krystallisirt, sehr schwer löslich und enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche dasselbe erst bei 200° abgibt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2741 Grm. bei 200° getrockneter Substanz gaben 0·2013 $BaSO_4$

	Berechnet für $C_8H_4BaO_5$
Ba....43·16	43·21

0·3208 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 200° 0·0467 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_8H_4BaO_5+3H_2O$
H_2O....14·55	14 55

Basisches Kupfersalz durch Ausfällen der wässerigen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit essigsaurem Kupfer als grünes, vollkommen unlösliches Krystallpulver erhalten. Dasselbe enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es erst bei 200° abgibt.

0·2724 Grm. bei 200° getrockneter Substanz gaben 0·1179 CuO

		Berechnet für $C_8H_3cu_3O_5$ [1]
Cu	34·55	

0·3084 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 200° 0·036 Grm. H_2O

		Berechnet für $C_8H_3cu_3O_5 + 2H_2O$
H_2O	11·67	11·61

Di-Äthyläther durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, und in Form von monoklinen Prismen erhalten. Derselbe schmilzt in siedendem Wasser zu einem blassgelben schweren Öl und ist in demselben nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°.

0·2939 Grm. Substanz gaben 0·650 Grm. CO_2 und 0·1553 Grm. H_2O

		Berechnet für $C_8H_4(C_2H_5)_2O_5$
C	60·32	60·50
H	5·87	5·88

Nach den mitgetheilten Eigenschaften musste ich die Säure für eine neue, noch unbekannte Oxyphtalsäure halten. Als die Abhandlung schon geschrieben war, erschien die Mittheilung von Heine[2] und gleich darauf jene von Lönnies,[3] und die angeführten Daten lassen keinen Zweifel, dass meine Säure mit der dort beschriebenen γ-Oxyisophtalsäure identisch sei.

Die zweite in geringerer Menge erhaltene pulverförmige Säure ist, wenn einmal von der γ-Oxyisophtalsäure getrennt, in Wasser ausserordentlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther. Ihre wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Farbenreaction. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da dieselbe sich bei 310° dunkelbraun färbte, ohne zu schmelzen. Die Säure ist krystallwasserfrei. Die Analyse gab Zahlen, die gleichfalls für eine Oxyphtalsäure stimmen.

---

[1] cu=31·7.

[2] Berl. Br. XIII. p. 491.

[3] Ibid. XIII. p. 703.

0·2725 Grm. Substanz gaben 0·528 Grm. CO_2 und 0·083 Grm. H_2O

		Berechnet für $C_8H_6O_5$
C.....	52·84	52·74
H.....	3·38	3·29

Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften dieser Oxyphtalsäure mit denen der Oxyterephtalsäure (aus Thymol), die Herr Prof. Barth die Güte hatte mir zur Verfügung zu stellen, ergab die vollständige Übereinstimmung mit derselben. Die Oxyterephtalsäure tritt jedoch in so geringer Menge auf, dass dieselbe wohl als ein secundäres Product aufzufassen ist, und dies um so mehr, als Hein[1] durch längeres Schmelzen von γ-Oxyisophtalsäure mit Kalihydrat ein Säuregemisch von unveränderter γ-Oxyisophtalsäure und einer sehr schwer in Wasser löslichen Oxyphtalsäure erhielt, die mit Eisenchlorid eine kirschrothe Farbenreaction gab. Er liess es jedoch unentschieden, ob dieselbe (α) Oxyisophtalsäure oder Oxyterephtalsäure sei.

Die Art der Gewinnung der beiden genannten Säuren durch Bleifällung betreffend, möchte ich noch erwähnen, dass jede für sich in mässig concentrirter wässeriger Lösung durch Bleiacetat kaum gefällt wird. Concentrirte Lösungen des Säuregemisches, das in Wasser überhaupt löslicher ist, als die einzelnen Verbindungen für sich, zeigen allerdings ziemlich starke Fällung durch das genannte Reagens, aber bei weitem nicht quantitative, deshalb musste auch der Überschuss der freiwerdenden Essigsäure bis auf ein Geringes mit Ammoniak abgestumpft werden (s. o.).

Der anfangs zu nieder gefundene Kohlenstoffgehalt des Hexaoxydiphenyläthers und die violette Eisenchloridreaction Malin's haben sicherlich ihren Grund in Beimengungen dieser so schwer löslichen Säuren.

Was die Mengenverhältnisse der verschiedenen Reactionsproducte betrifft, so ist die Ausbeute an gemischter Rohkrystallisation 30—35 Perc. der angewendeten Rufigallussäure. Salicylsäure und Oxyterephtalsäure treten relativ nur in verschwindend kleinen Mengen auf, die übrigen drei Körper sind in annähernd gleich grossen Quantitäten im Ätherauszuge enthalten.

[1] L. c.

Betrachten wir die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, so erscheinen dieselben in mancher Beziehung auffällig. Wohl hat man beim Verschmelzen mit Ätzkali aus verschiedenen ähnlich constituirten Anthracenderivaten aromatische Säuren und auch höher hydroxylirte Anthrachinon-Abkömmlinge erhalten. So resultiren aus Anthrachinon: Benzoësäure und Alizarin, aus den isomeren AnthraflavonenParaoxybenzoësäure und zweiTrioxyanthrachinone, aus Oxyanthrachinon: Alizarin, aus den Isomeren Anthrarufin und Chrysazin identische Trioxyproducte, während daneben Salicylsäure und (Meta-) Oxybenzoësäure gebildet wird, aus Alizarin: Benzoësäure und Protocatechusäure. Niemals aber wurde das Auftreten von zweibasischen Säuren beobachtet und ebenso wenig das Auftreten eines Diphenylderivats. Die Reaction des schmelzenden Kalis auf Rufigallussäure scheint daher besonders in letzterer Hinsicht merkwürdig, weil sich die Entstehung von zweibasischen Säuren der Meta- und Parareihe, sowie der Übergang eines Anthracenabkömmlings in einen Körper der Diphenylreihe auf einfache Weise nicht erklären lässt. Auch die Bildung der beiden Oxybenzoësäuren ist bemerkenswerth, da dieselbe nur einem Reductionsprocesse zugeschrieben werden kann. In allen diesen Beziehungen wäre das Studium der genannten Reaction an anderen Oxyanthrachinonen, namentlich solchen, die durch Condensation entstanden sind, sicherlich von Interesse.

Eine neue Synthese des Sulfhydantoïns.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. April 1880.)

In einer früheren Abhandlung [1] wurde gezeigt, dass sich Sulfhydantoïn beim Kochen mit Basen unter Wasseraufnahme gemäss der Gleichung:

$$C_3H_4N_2SO + H_2O = CN.NH_2 + C_2H_4SO_2$$

in Cyanamid (respective Dicyandiamid) und Thioglycolsäure spaltet.

Diese Zersetzung und die grosse Additionsfähigkeit des Cyanamides liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Zusammenbringen von Cyanamid und Thioglycolsäure unter passenden Bedingungen eine Vereinigung beider Körper zu Sulfhydantoïn erzielen und dadurch neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieses Körpers gewinnen könne.

Es wurde 1 Äquivalent Cyanamid und 2 Äquivalente reiner, nach Claesson's Angabe [2] aus Chloressigsäure und Kaliumsulfhydrat dargestellter Thioglycolsäure in einem Kölbchen am Wasserbade erwärmt. Anfangs löste sich das Cyanamid auf, doch bald trat unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung und schwacher Bräunung eine Einwirkung ein, wobei die Masse theilweise erstarrte. Der Rückstand musste, falls sich Sulfhydantoïn gebildet hatte, dieses als thioglycolsaures Salz enthalten; er wurde dess-

---

[1] Sitzungsber. der kais. Ak. der Wiss. 1879. Mai-Heft und Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XII, p. 1385.

[2] Ann. Chem. Pharm. 187, p. 115.

halb nach kurzem Erhitzen in wenig Wasser gelöst, vorsichtig mit Ammoniak [1] versetzt und abgekühlt.

Nach einiger Zeit hatte sich ein Krystallbrei abgeschieden, der abgepresst und umkrystallisirt wurde. Doch da hiedurch eine vollständige Reinigung nicht leicht erzielbar war, wurde in wenig verdünnter, kalter Natronlauge gelöst, von einigen zurückbleibenden Unreinigkeiten abfiltrirt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Bald hatten sich in der Flüssigkeit centimeterlange Nadeln abgeschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein waren. Der erhaltene Körper erwies sich in allen Eigenschaften mit dem aus Chloressigsäure und Thioharnstoff erhaltenen Sulfhydantoïn identisch.

Eine Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp ergab:

0·307 Grm. Substanz verbrauchten 10·2 CC. Säure.
(1 CC. = 7·21 Mgrm. N), entsprechend 0·0735 Grm. N.

Berechnet für $C_3H_4N_2SO$	Gefunden
24·14% N.	23·95% N.

Ausserdem wurde die Identität noch dadurch festgestellt, dass eine Probe, mit Lauge gekocht, die von mir beschriebene Eisenreaction der Thioglycolsäure [2] gab, während der Körper dieselbe vor dem Kochen nicht zeigte.

Die Synthese vollzieht sich also nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Thioglycolsäure}}{C_2H_4SO_2} + \underset{\text{Cyanamid}}{CN.NH_2} = \underset{\text{Sulfhydantoïn.}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O$$

Es ist übrigens gar nicht nöthig, dass Cyanamid in festem Zustande anzuwenden; die Addition erfolgt schon, wenn man das cyanamidhaltige Filtrat, das man durch Entschwefeln des Sulfoharnstoffes erhält, direct mit Thioglycolsäure versetzt, einige

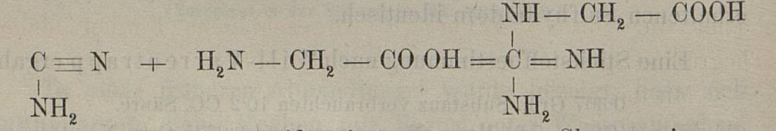
[1] Ein Überschuss von Ammoniak ist bei der Ausfällung des Sulfhydantoïns aus dessen salzartigen Verbindungen stets zu vermeiden, da das Ammoniak wie anderes Alkali wirkt und die bekannte Zersetzung veranlasst. In den Mutterlaugen von der Darstellung des Sulfhydantoïns konnte ich stets Thioglycolsäure nachweisen und aus denselben bei einigem Überschusse des Fällungsmittels beträchtliche Mengen derselben darstellen.

[2] Sitzungsber. der kais. Ak. der Wiss. 1879, Mai-Heft. Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, p. 1390.

Zeit kocht und dann eindampft. Aus dem Rückstande wird das Sulfhydantoïn durch Fällen mit Ammoniak etc. wie oben erhalten.

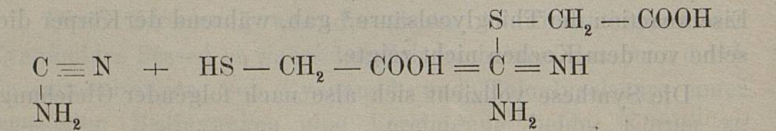
Es handelt sich nun darum, den Mechanismus dieser Reaction zu erklären.

Bekanntlich nimmt man bei der Addition von Cyanamid zu anderen Körpern, wie Ammoniak, Amidoessigsäure, an, dass sich der Stickstoff der Cyangruppe unter Bindung eines Wasserstoffatomes des anderen Componenten und unter Lösung der dreifachen Bindung in die Imidgruppe verwandelt, während die freiwerdende Valenz des Kohlenstoffes sich mit dem Reste des zweiten Körpers vereinigt:



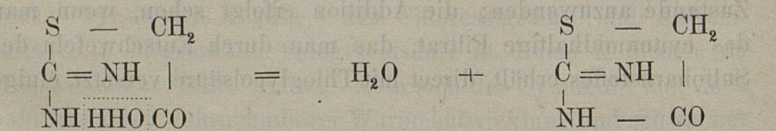
Cyanamid Amidoessigsäure Glycocyamin.

In gleicher Weise können wir auch unseren Fall erklären, indem hier der mit dem Schwefel verbundene Wasserstoff der Thioglycolsäure seinen Platz wechselt und sich der Schwefel mit dem Kohlenstoff des Cyanamides bindet:



Cyanamid Thioglycolsäure Sulfhydantoïnsäure.

Die zuerst entstehende Sulfhydantoïnsäure geht aber unter Wasseraustritt in ihr Anhydrid, das Sulfhydantoïn, über:



Sulfhydantoïnsäure Sulfhydantoïn.

Die gleiche Formel haben Liebermann und Lange [1] auf Grund meiner früheren Versuche über die Spaltung des Sulfhydantoïns und auf Grund der von Ihnen am Diphenylsulfhydantoïn

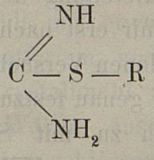
[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, p. 1588.

beobachteten und analog verlaufenden Zersetzung vorgeschlagen, entgegen der bisher allgemein üblichen, nach welcher das Sulfhydantoïn

$$CS\begin{matrix}NH & CH_2\\ NH & CO\end{matrix}$$

geschrieben wurde. Indem auch ich von dieser Formel früher ausgehen zu müssen glaubte, suchte ich das Auftreten der Thioglycolsäure bei der Zersetzung von Sulfhydantoïn durch eine Reihe aufeinanderfolgender Processe zu erklären, Jetzt, nachdem es mir gelungen ist, auch umgekehrt aus den Zersetzungsproducten das Sulfhydantoïn wieder zusammenzusetzen, erscheint in der That die von Liebermann vorgeschlagene Formel sicher begründet zu sein.

Mit der beschriebenen Synthese dürfte ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Sulfhydantoïnen aus Thiosäuren gefunden sein. Analoge Verbindungen müssten auch andere die SH-Gruppe enthaltende Körper liefern; so würden aus den Mercaptanen-Substanzen von der allgemeinen Formel:



resultiren. A. Bernthsen und Klinger[1] haben durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf Sulfoharnstoff Basen erhalten, denen sie auf Grund ihres leichten Zerfalles in Cyanamid und den betreffenden Mercaptan die obige Constitution zuschreiben, und die wahrscheinlich auch synthetisch aus diesen ihren Zersetzungsproducten zu erhalten sein dürften.

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, p. 574.

Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium von Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. April 1880.)

Bei einem Versuche Sulfhydantoïn durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure zu oxydiren, wurden Krystalle erhalten, die sich als das Kalisalz einer organischen Säure erwiesen. Die Eigenschaften dieses Salzes, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, und sich leicht rein erhalten lässt, luden zu einer weiteren Untersuchung ein.

Doch hängt die Darstellung desselben von so vielen Zufälligkeiten ab, dass es mir erst nach zahlreichen, mit grossem Substanzverluste verbundenen Versuchen gelungen ist, die Bedingungen seiner Bildung genau festzustellen.

Bringt man nämlich zu mit Salzsäure überschichtetem Sulfhydantoïn etwas chlorsaures Kali und erwärmt über der Flamme, so tritt in der Regel eine äusserst stürmische Reaction ein, und das Sulfhydantoïn wird vollständig oxydirt, ohne dass die Bildung des Salzes erfolgt. Man erhält dagegen dasselbe sehr leicht und in beträchtlicher Menge, wenn man genau in folgender Weise verfährt.

Man überschichtet je 5 Grm. reinen Sulfhydantoïns, das man in Krystallen verwenden muss, am besten in einem hohen, geräumigen Becherglase mit 50 CC. Salzsäure von 1·08 Dichte, trägt etwa den fünften Theil von 4·2 Grm. feingepulverten chlorsauren Kalis ein und erwärmt ganz schwach über dem Drahtnetze; sobald man eine Einwirkung bemerkt, nimmt man das Gefäss von der Flamme und lässt unter fortwährendem Umschütteln die von bedeutender Wärmeentwicklung begleitete Reaction verlaufen, indem man Sorge trägt, einen zu heftigen Verlauf durch

sofortiges Abkühlen unter einem Wasserstrahle hintanzuhalten. Nach wenigen Minuten ist die Einwirkung vollendet; man trägt eine zweite Partie der abgewogenen Menge des chlorsauren Kalis ein, schüttelt fleissig um und leitet, falls sich die Flüssigkeit schon zu weit abgekühlt hat, die Reaction durch ganz kurzes Erwärmen wieder ein. Ballt sich das Sulfhydantoïn zu grösseren Stücken zusammen, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe, damit es nicht unangegriffen zurückbleibt.

Hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man den Rest des chlorsauren Kalis in etwa drei Portionen ein, indem man wieder abwechselnd erwärmt oder kühlt.

Wurde genau nach dieser Vorschrift verfahren, so hat sich am Ende Alles ohne merkbare Chlorentwicklung gelöst und die farblose, oder höchstens schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit trübt sich alsbald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl, das sich besonders an den vom Glasstabe berührten Stellen des Becherglases ansetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte saugt man den Krystallbrei mittelst der Wasserluftpumpe auf einem Glaswollefilter trocken, spült mit etwas Alkohol nach, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, und krystallisirt das zurückbleibende, schneeweisse Krystallmehl nach dem vollkommenen Austrocknen in mässiger Wärme aus wenig heissem Wasser um. Bei langsamem Erkalten schiessen nun mehrere Millimeter grosse, zu Drusen vereinigte, wasserhelle Tafeln an, die nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind.

Die Krystalle sind vollkommen luftbeständig, verloren bei 100° C. nichts an Gewicht und erwiesen sich als das Kalisalz einer stickstoff- und schwefelhaltigen Säure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I) 0·432 Grm. gaben beim Abdampfen mit H_2SO_4 0·170 Grm. K_2SO_4.

II) 0·369 Grm. gaben 0·1416 Grm. K_2SO_4.

III) 0·3345 Grm. gaben mit chromsaurem Blei im Schiffchen unter einer Decke von $K_2Cr_2O_7$ verbrannt 0·1985 Grm. CO_2 und 0·080 Grm. H_2O.

IV) 1·2605 Grm. gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·489 Grm. K_2SO_4.

V) 0·4345 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0·0534 Grm. N.

VI) 0·470 Grm. gaben mit Salpeter und Soda geschmolzen 0·5102 Grm. $BaSO_4$.

VII) 0·4985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Kali Blei im Bajonnetrohr 0·2928 Grm. CO_2 und 0·1115 Grm. H_2O.

VIII) 0·441 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda 0·4862 Grm. $BaSO_4$.

IX) 0·4627 Grm. gaben nach Will-Varrentrapp 0·05764 Grm. N.

X) 0·367 Grm. gaben im Schiffchen wie oben verbrannt 0·18275 CO_2 und 0·0745 Grm. H_2O.

XI) 0·3616 Grm. gaben im Bajonnetrohr verbrannt 0·209 Grm. CO_2 und und 0·0792 Grm. H_2O.

Diese Werthe entsprechen in Percenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	Mittel
C.	—	—	16·18	—	—	—	16·02	—	—	16·23	16·24	16·17
H.	—	—	2·66	—	—	—	2·48	—	—	2·70	2·43	2·57
K.	17·77	17·20	—	17·41	—	—	—	—	—	—	—	17·46
N.	—	—	—	—	12·29	—	—	—	12·46	—	—	12·38
S.	—	—	—	—	—	14·93	—	15·14	—	—	—	15·03

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$C_3H_5KN_2SO_5,$$

welche verlangt:

	Berechnet:		Gefundenes Mittel:
C_3 . . .	36	16·36	16·17
H_5 . . .	5	2·27	2·57
K . . .	39	17·73	17·46
N_2 . . .	28	12·73	12·38
S	32	14·55	15·03
O_5 . . .	80	36·36	36·39
	220	100·00	100·00

Der freien Säure, die ich zwar nicht zu isoliren vermochte, würde also die Formel

$$C_3H_6N_2SO_5$$

entsprechen, und es ergibt sich mithin für die Entstehung dieses Körpers aus dem Sulfhydantoïn folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfhydantoïn}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O + 3O = \underset{\text{Neue Säure}}{C_3H_6N_2SO_5}$$

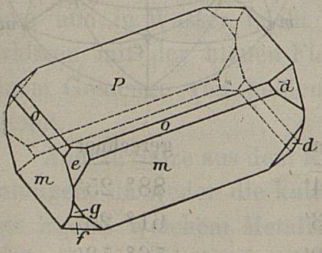
Hält man die oben gegebenen Bedingungen genau ein, so ist die Ausbeute an Kalisalz eine befriedigende; ich erhielt im Durchschnitte 70 Percent vom Gewichte des angewandten Sulfhydantoïns.

Verfährt man aber nicht genau nach der gegebenen Vorschrift, so bleibt die Flüssigkeit nach dem Erkalten entweder vollständig klar, oder es setzt sich, besonders wenn man mit stärkerer Säure arbeitet, ein Krystallmehl ab, das aber nur aus Chlorkalium besteht, was sich auch leicht durch die mikroskopische Untersuchung ergibt, da das richtige Product an seinen linsenförmigen Kryställchen leicht zu erkennen ist. In einzelnen Fällen bei zu geringem Zusatze von chlorsaurem Kali hatten sich auch Krystalle von salzsaurem Sulfhydantoïn ausgeschieden, die unter dem Mikroskop sehr regelmässige Rhomben zeigen. Man hat so in der mikroskopischen Untersuchung des Niederschlags ein bequemes Mittel, den richtigen Verlauf des Processes zu erkennen.

Herr Prof. J. Rumpf hatte die besondere Freundlichkeit die Krystallbestimmung vorzunehmen, und theilte darüber Folgendes mit:

„Die Krystalle des carbamidsulfonessigsauren Kaliums gehören dem monoklinen Systeme an.

Fig. 1.



Es sind kleine, wasserhelle Krystalle mit dünn- oder dicktafelförmigem Habitus und durch eine Flächenvertheilung charakterisirt, wie sie beifolgende Fig. 1 darstellt. Hierin fällt die längere Diagonale der meist dominirend entwickelten und nur wenig schiefen Endfläche *P* in die Symmetrieebene. Das Parameterverhältniss und der Axenwinkel wurden aus den mit *) versehenen Winkelmessungen berechnet:

$$a : b : c = 1{\cdot}340 : 1 : 1{\cdot}534$$

$$\measuredangle \beta = 87° 54'$$

Zu verschiedenen Zeiten wurden aus den Lösungen nach Habitus und Flächenreichthum verschiedene Krystalle erhalten. Die beobachteten, und durch Messungen fixirten Formen, welche an den am reichsten combinirten Krystallen auch zusammen auftreten, sind folgende:

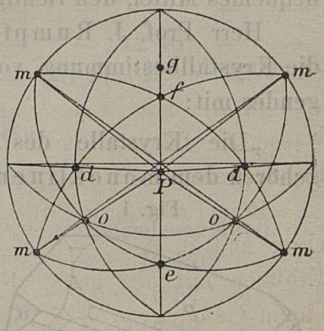
Die Endfläche *P*, (001) 0 *P*; das Prisma *m*, (110) ∞P; die negative Hemipyramide *o*, (111) $-P$; das Klinodoma *d*,

(011) $P\infty$; ferners untergeordnet entwickelt die positiven und negativen Hemidomen *e*, (201) $-2P\infty$; *f*, ($\bar{1}01$) $+P\infty$; *g*, ($\bar{2}01$) $+2P\infty$.

Einzelne Flächen, wie *o*, *d*, auch wohl *e*, *f* und *g* sind oftmals rein spiegelnde Ebenen, dagegen zeigen *P* und *m* gewöhnlich Wachsthumsstörungen, zumal unregelmässig verlaufende Furchen und wulstartige Runzeln, und in nicht seltenen Fällen auch treppenförmige Vertiefungen. Auf den Endflächen bringen letztere öfters förmliche Auskeilungen dieses Flächenpaares zumal nach einem Ende der Klinodiagonale hin zu Stande.

Schon bei den Winkelmessungen dieses luftbeständigen Salzes ohne deutliche Spaltbarkeit, war der reiche Zonenverband der wesentlichen Formen zu constatiren, wie er aus der steregraphischen Projection (Fig. 2) zu ersehen ist und mit hinreichender Übereinstimmung durch die Rechnungsergebnisse bestätigt wird.

Fig. 2.



Folgende Normalenwinkel wurden

	gemessen	gerechnet
$P:m = 001:110 =$	88° 24′	88° 25′
$P:o = 001:111 =$	61° 23′	61° 25′
$P:d = 001:011 =$	56° 50′	56° 53′
$P:e = 001:201 =$	*64° 45′	—
$P:f = 001:\bar{1}01 =$	*50° 11′	—
$P:g = 001:\bar{2}01 =$	68° 8′	68° 10′
$d:d = 011:0\bar{1}1 =$	113° 40′	113° 46′
$m:m = 110:\bar{1}10 =$	*73° 30′	—
$m:o = 110:111 =$	26° 57′	27°

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch (001) betrachtet, erscheint ein Axenbild, und zwar im spitzen Winkel β nahe am Krystallrande.“

Das Salz, das ich aus später zu erörternden Gründen als carbamidsulfonessigsaures Kalium bezeichne, löst sich

in kaltem Wasser nur wenig auf, ist dagegen in heissem Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

45·761 Grm. der bei 22° C. gesättigten Lösung hinterliessen 0·767 Grm. Substanz; 10·315 Grm. der bei 100° C. gesättigten Lösung gaben 1·947 Grm. Substanz.

Es lösen mithin:

100 Theile Wasser von 22° C. 1·7 Th. Salz
100 „ „ „ 100° C. 23·27 „ „

oder 1 Theil Salz braucht

58·6 Th. Wasser von 22° C. und
4·3 „ „ „ 100° C.

zu seiner Lösung.

In Alkohol ist das Salz unlöslich, wesshalb auch die kalte wässerige Lösung durch Zusatz desselben nach einiger Zeit krystallinisch gefällt wird.

Beim Erhitzen auf 160—170° schmilzt es unter Bräunung zu einer nun in Wasser leicht löslichen Masse, die bei weiterem Erhitzen mit der blauen Flamme des Schwefels vollständig zu einem Gemenge von kohlen- und schwefelsaurem Kalium verbrennt.

Andere Salze aus dem Kaliumsalze darzustellen, ist mir nicht gelungen, da weder die kalte, noch die heisse Lösung desselben mit irgend welchem Metallsalze Niederschläge erzeugt. Durch starke Säuren scheint das Salz nicht zersetzt zu werden; ein Versuch, aus der stark mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Salzes die freie Säure durch Äther auszuschütteln misslang, da der Äther nichts aufnahm, so dass ich bei der Unmöglichkeit andere Salze darzustellen, überhaupt auf die Isolirung der freien Säure Verzicht leisten musste.

Wie schon früher erwähnt, unterscheidet sich die neue Säure nur durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser und drei Atomen Sauerstoff von dem Sulfhydantoïn; diese Thatsache, zusammengehalten mit den Eigenschaften und der grossen Beständigkeit des Kalisalzes, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass der Körper als eine aus Harnstoff und Sulfonessigsäure gepaarte Verbindung anzusprechen sei. Es wurde desshalb die

Einwirkung von salpetriger Säure unter der Voraussetzung versucht, dass dadurch unter Zerstörung des Harnstoffrestes Sulfonessigsäure abgespalten würde.

Je 5 Grm. des reinen umkrystallisirten Salzes wurden in wenig kochendem Wasser gelöst und in die heisse Flüssigkeit salpetrige Säure eingeleitet, wobei starkes Aufschäumen eintrat und Ströme von Kohlensäure entwichen. Sobald die Gasentwicklung aufgehört und sich die Flüssigkeit schwach bläulich gefärbt hatte, wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft und dann zur Entfernung der letzten Säureantheile über Kalk gestellt. Nach Kurzem war die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt, die durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und aus wenig Wasser umkrystallisirt wurde.

Aus 15 Grm. des ursprünglichen Kalisalzes wurden auf diese Weise reichlich 8 Grm. der neuen Verbindung erhalten; dieselbe war stickstofffrei, enthielt aber Schwefel und Kalium. Sie krystallisirte anfangs in dünnen und schmalen Prismen, nach öfterem Umkrystallisiren in dicken, sechsseitigen Tafeln, die sich schon in kaltem Wasser sehr leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflösen. Bei 100° verliert die exsiccatortrockene Substanz nur wenige Milligramme an Gewicht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I) 0·368 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·175 K_2SO_4.
II) 0·215 Grm. gaben 0·103 K_2SO_4.
III) 0·365 Grm. lieferten im Bajonnetrohr mit chromsaurem Kali und Blei verbrannt 0·181 CO_2 und 0·067 H_2O.
IV) 0·327 Grm. gaben mit Salpeter und Soda geschmolzen 0·426 $BaSO_4$.

Diese Werthe stimmen mit der Formel des sauren sulfonessigsauren Kaliums $C_2H_3KSO_5$ oder

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_3K \\ | \\ COOH \end{array}$$

überein, welche erfordert:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_2 ...	24	13·48	—	—	13·52	—
H_3 ...	3	1·69	—	—	2·04	—
K....	39	21·91	21·34	21·51	—	—
S	32	17·98	—	—	—	17·91
O_5 ...	80	44·94	—	—	—	—
	178	100·00				

Da sich in der Literatur nur Angaben über neutrale, aber nicht über saure sulfonessigsaure Salze vorfinden, wurde zur vollständigen Sicherstellung nach Angabe Melsens[1] durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid etc. das Barytsalz der Sulfonessigsäure dargestellt, dieses durch Schwefelsäure zerlegt, das saure Filtrat zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit etwas kohlensaurem Blei behandelt, endlich aus der Lösung die geringe Menge gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die so erhaltene Lösung der freien Säure wurde, nachdem sie durch längeres Stehen in einer flachen Schale vom Schwefelwasserstoff befreit war, in zwei Theile getheilt, der eine Theil mit Kalilauge genau neutralisirt, die andere Hälfte der Lösung zugegeben und am Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb dabei ein röthlicher Syrup, der nach mehrtägigem Verweilen unter der Luftpumpe fast vollständig erstarrte. Die Krystallmasse wurde mit wenig Wasser gewaschen, abgepresst und wiederholt umkrystallisirt. Es wurden so dünne Prismen von ganz gleichem Aussehen wie die aus dem carbamidsulfonessigsauren Kalium dargestellten, erhalten.

Eine Kaliumbestimmung ergab:

0·367 Grm. bei 110° getrockneter Substanz hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·177 K_2SO_4.

Saures sulfonessigsaures Kalium verlangt:

Berechnet für $C_2H_3KSO_5$	Gefunden
21·91% K	21·65% K.

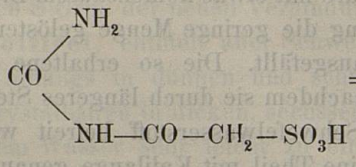
[1]) Annal. Chem. Pharm. 52, p. 275.

Da beide Salze im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen vollkommen übereinstimmten, so ist bewiesen, dass das aus dem ursprünglichen Kalisalze durch salpetrige Säure erhaltene Salz wirklich saures sulfonessigsaures Kalium ist.

Das carbamidsulfonessigsaure Kalium wird also durch die salpetrige Säure in der Weise zerlegt, dass unter Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Stickstoff saures sulfonessigsaures Kalium gebildet wird:

$$\underset{\text{Ursprüngliches Kalisalz}}{C_3H_5KN_2SO_5} + N_2O_3 = \underset{\text{saures sulfonessigs. Kali}}{C_2H_3KSO_5} + CO_2 + 2N_2 + H_2O$$

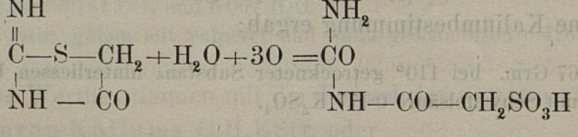
Dadurch erscheint nun die im Kalisalz angenommene Säure in der That als ein Derivat der Sulfonessigsäure und ihre Constitution wäre etwa durch folgende Formel auszudrücken:



$= C_3H_6N_2SO_5$,

so dass sie passend als Carbamidsulfonessigsäure zu bezeichnen ist.

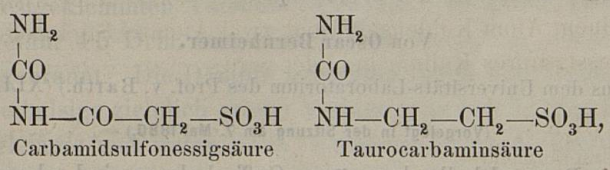
Die Bildung derselben, resp. ihres Kalisalzes aus Sulfhydantoïn durch Einwirkung der oxydirenden Mischung lässt sich mit Zugrundelegung der neuen Sulfhydantoïnformel sehr wohl erklären:



Die Carbamidsulfonessigsäure ist zugleich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der neuen Sulfhydantoïnformel, da sich nur auf Grundlage dieser die Spaltung der Säure mittelst Stickstofftrioxydes in Harnstoff (resp. Kohlsensäure und Stickstoff) und in Sulfonessigsäure erklären lässt, während die ältere Formel complicirte moleculare Umlagerungen voraussetzen würde,

zu deren Annahme bei dem glatten Verlaufe der Reactionen kein Grund vorliegt.

Die Constitution der Carbamidsulfonessigsäure erinnert an jene der von E. Salkowski[1] aus Taurin und Kaliumpseudocyanat dasgestellten Taurocarbaminsäure:



Carbamidsulfonessigsäure — Taurocarbaminsäure

von deren Formel sie sich durch die Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableiten lässt.

Versuche aus taurocarbaminsaurem Kalium durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure carbamidsulfonessigsaures Kalium zu erhalten, hatten aber, wie eigentlich vorherzusehen war, einen negativen Erfolg.

---

[1] Berliner Berichte VI, p. 744 und 1191.

Zur Kenntniss der Röstproducte des Caffees.

Von **Oscar Bernheimer.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.) (XLIII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1880.)

Die Bestandtheile der grünen Caffeebohnen sind schon mehrmals Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Pfaff, Robiquet, Boutron, Rochleder und andere Forscher haben dieselben untersucht.

Payen hat sogar die flüchtigen Bestandtheile des gerösteten Caffeemehls studirt und mehrere Körper isolirt, doch liegen uns über die Constitution dieser Substanzen nur sehr lückenhafte Angaben vor.

Über die Röstproducte der grünen Bohnen fand ich in der Literatur noch viel spärlichere Daten. Nur Bibra beschreibt dieselben in einer Abhandlung der naturw.-technischen Commission der k. bayr. Akademie und auch in seinem Werke, betitelt: „Die narkotischen Genussmittel". Leider war mir dieser Band der Akademieberichte nicht zugänglich, doch so viel ich aus dem erwähnten Buche und den Jahresberichten ersehen konnte, hat er folgende Substanzen erhalten: flüchtiges, in den rohen Bohnen enthaltenes Öl, flüchtiges Öl vom Geruch des gerösteten Caffees, brenzliches Öl, Fett, Essigsäure, Brenzcatechin, geringe Spuren von Caffeïn, Assamar und huminartige Substanzen.

Aus den Resultaten der folgenden Untersuchung ergibt sich, dass die Röstproducte nur zum Theil in der von Bibra ausgesprochenen Weise zusammengesetzt wird.

Mit der Beschaffung des Rohdestillates hatte ich die grössten Schwierigkeiten. Anfangs beabsichtigte ich nämlich in einer grössern hiesigen Caffeebrennerei die entweichenden Dämpfe durch passende Kühlvorrichtungen zu leiten und so zu condensiren; doch sämmtliche Versuche scheiterten an der mangelhaften Construction ihrer Röstöfen und Trommeln; deshalb entschloss

ich mich selbst einen Apparat zusammenzustellen, den ich in Folgendem kurz beschreiben will.

Eine eiserne Trommel, die um ihre Axe in einem Lager gedreht werden konnte, welch letztere zugleich in ein Ausströmungsrohr endigte, war durch einen sogenannten Holländer mit einem festgeklemmten Vorstoss verbunden. In dieser Trommel, die ungefähr 4·5 Dcm. lang und 2 Dcm. breit war, wurde der Kaffee gebrannt. Die Dämpfe gelangten durch den Vorstoss in eine zweihalsige ziemlich grosse Vorlage, von hier in eine zweite etwas kleinere und traten dann, nachdem sie noch einen Rückflusskühler passirt hatten, unter Wasser.

Der Vorgang beim Rösten des Caffees ist ein sehr merkwürdiger. Zunächst füllen sich die Vorlagen mit Wasserdampf, der sich alsbald condensirt und erst nach ungefähr zwanzig Minuten tritt plötzlich eine sehr heftige Gasentwicklung ein. Nun dreht man die Flammen ab und die Destillation dauert noch einige Minuten fort, wobei starke Kühlung der Vorlagen nothwendig ist.

Ich habe die Trommel immer mit zwei Kilogramm beschickt und dauerte die jedesmalige Operation nahezu eine halbe Stunde.

Die Bohnen werden dunkelbraun, haben bedeutend an Volumen zugenommen und ungefähr 25 Procent ihres Gewichtes verloren.

Auf diese Weise wurden fünfzig Kilogramm havarirter Caffee, die mir von einem Triester Handlungshause zur Verfügung gestellt worden waren, gebrannt.

Das Rohdestillat besteht aus einem flüssigen und einem festen auf der Flüssigkeit schwimmenden Antheil. Ich erhielt aus obiger Menge ungefähr 5 Liter Flüssigkeit und 680 Grm. erstarrende Substanz. Mit den uncondensirbaren Dämpfen entweicht, durch vorgeschlagenes Barytwasser nachweisbar, Kohlensäure. Lässt man dieselben durch verdünnte Salzsäure streichen, so scheidet sich eine kleine Menge eines harzartigen Körpers ab, der das Aussehen des Pyrrolroth zeigt. Ein in Salzsäure getränkter Fichtenspan wurde von den ausströmenden Dämpfen roth gefärbt. Es ist diess eine für das Pyrrol charakteristische Reaction. Bekanntlich lässt sich aus dem Pyrrolroth das Pyrrol nicht wieder gewinnen,

so dass ich mich begnügen musste, durch die erwähnte Reaction das Auftreten dieses Körpers zu constatiren.

I. Untersuchung des flüssigen Rohdestillats.

Dieses, durch Filtration von den festen Theilchen getrennt, stellte eine gelbe, sehr angenehm nach Caffee riechende Flüssigkeit dar.

Sie wurde sogleich mit Äther bis zur Erschöpfung geschüttelt. Der Ätherauszug hinterlässt nach dem Verdunsten am Wasserbade ein schweres dunkles Öl von angenehmem Caffeegeruch, welches nun aus einer kleinen Retorte abdestillirt wurde. — Anfangs gingen einige Tropfen über, welche einen an Aceton erinnernden Geruch besassen, hierauf destillirte zum grössten Theil Essigsäure und Wasser.

Das Thermometer steigt nun rapid bis gegen 200° und von da an geht ein nach Caffee riechendes, an der Luft bald gelb werdendes Öl über, während die Temperatur 300° erreicht.

Über 300° destillirte nur noch eine sehr geringe Quantität, die sogleich erstarrte und das butterartige Aussehen, sowie den ranzigen Geruch der höheren Fettsäuren hatte. Dieser Theil sowohl als auch die bei 200°—300° übergehende Flüssigkeit wurden zur Bindung der Fettsäuren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt. Es schied sich alsbald am Boden des Gefässes ein dickes, dunkles Öl aus, welches mit dem Scheidetrichter von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde.

Aus der Soda-Lösung erhält man nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure und Schütteln mit Äther eine geringe Menge Fettsäuren, die zur weiteren Untersuchung mit dem später zu besprechenden festen Antheil des Rohdestillats vereinigt wurde.

Das dunkle Öl wurde nun mehrmals mit Wasser gewaschen, dem einige Tropfen einer sehr verdünnten Ätzkalilösung beigefügt waren.

Die alkalischen Waschwässer enthielten keine Fettsäuren mehr, sondern Äther entzog denselben nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine beträchtliche Menge eines andern krystallinischen Körpers, der nach dem Verdunsten des Äthers am

Wasserbade die Flüssigkeit breiig erfüllte. Behufs Reinigung wurden die Krystalle mittelst der Bunsen'schen Pumpe von der Mutterlauge abgesaugt, zwischen Fliesspapier gepresst, in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt. Der in geringer Menge entstandene dunkel gefärbte Bleiniederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat von Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff befreit. Aus der Lösung krystallisirten beim Verdampfen am Wasserbade alsbald farblose Nadeln, welche sich beim Stehen über Schwefelsäure allmälig vermehrten. Die so gereinigte Substanz gab mit sublimirtem Eisenchlorid die für das Hydrochinon charakteristische Chinhydronreaction und zeigte den Schmelzpunkt von 171°.

Die Gesammtmenge der vollkommen reinen Substanz betrug nur 0·1 Grm., so dass von einer Bestätigung durch die Elementaranalyse abgesehen werden musste.

Das oben genannte und auf die beschriebene Weise erhaltene Öl wurde über Chlorcalcium getrocknet und hierauf der fractionirten Destillation unterworfen. Von 190° bis 200° ging das ganze Quantum über, doch konnten nur von 195°—97° erheblichere Mengen erhalten werden.

Dieses Destillat besass nun das feine Aroma in sehr intensivem Masse, löst sich in kaltem Wasser scheinbar gar nicht, aber ertheilt demselben den erwähnten Geruch. In heissem Wasser ist es etwas löslich. Von Alkohol und Äther wird das Öl, das ich nun kurz mit dem Namen „Caffeol" bezeichnen will, sehr leicht aufgenommen und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron nicht verschwindet. Das Caffeol konnte selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden und löste sich nur äusserst schwer in concentrirter Kalilösung.

Zwei Verbrennungen der Substanz gaben Zahlen, welche auf die empirirische Formel „$C_8H_{10}O_2$" ziemlich gut stimmten.

I. 0·1407 Grm. Substanz gaben 0·3605 Grm. Kohlensäure und 0·0985 Grm. Wasser.

II. 0·2175 Grm. Substanz gaben 0·5565 Grm. Kohlensäure und 0·1515 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_8H_{10}O_2$
	I.	II.	
C.....	69·57	69·77	69·56
H.....	7·77	7·73	7·25

Eine von 184°—87° übergehende Fraction lieferte ein Resultat, dessen Analyse ebenfalls mit der angegebenen Formel übereinstimmte.

0·2590 Grm. Substanz gaben 0·6605 Grm. Kohlensäure und 0·1710 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C.....	69·54
H.....	7·34

Eine nach der Modification von Goldschmiedt und Ciamician[1] ausgeführte Dampfdichtenbestimmung führte zu einer Zahl, welche zwar nicht ganz mit der berechneten Dampfdichte übereinstimmte, es aber jedenfalls ausser Zweifel setzt, dass dem Körper die einfache Formel „$C_8H_{10}O_2$“ zukomme.

Angewandte Substanz	0·0408 Grm.
Angewandtes Quecksilber	1121·5 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	218·7 Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	24°
Temperatur des Bades	248·2°
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	86 Mm.
Barometerstand	764·9 Mm.

Gefunden.	Berechnet.
4·1	4.7

Um Aufschluss über die Constitution des Caffeols zu erhalten, wurden mehrere Versuche angestellt, doch führte keiner zu einem endgiltigen Resultat. Leider konnten auch nicht viele Reactionen mit demselben ausgeführt werden, da die Menge der vollkommen reinen Substanz, die mir zur Verfügung stand, eine verhältnissmässig geringe war.

---

[1] Akad. Ber. LXXV. Bd., März-Heft, 1877.

Es schien anfänglich, dass das Caffeol seiner Provenienz und seiner empirischen Formel zu Folge als ein Brenzcatechinderivat anzusprechen sei.

Es stimmt aber in seinen Eigenschaften, weder mit dem aus Buchholztheer erhaltenen Kreosol, noch mit dem von Koelle dargestellten Dimethylbrenzcatechin (Veratrol Tiemann's) überein. — Dass das Caffeol überhaupt in keinem nähern Zusammenhang mit Brenzatechin stehe, ist nun durch den Umstand erwiesen, dass es mir, weder durch Einschliessen in Röhren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, noch mit alkoholischem Kali gelang, aus demselben Brenzcatechin oder Homobrenzcatechin zu erhalten.

Bei diesen Versuchen bekam ich stets verharzende Massen, von denen nur ein äusserst geringer Theil in Wasser löslich war. Die Lösungen gaben grüne Eisenreactionen und färbten sich auf Zusatz von kohlensaurem Natron zunächst blau und dann roth. Trotzdem ich mehrere Gramme dieser kostspieligen Substanz auf die angegebene Weise verarbeitet habe, ist es mir niemals gelungen, aus den Lösungen auch nur Spuren von Krystallen, etwa zu einer Schmelzpunktsbestimmung, zu erhalten. Wie schon oben erwähnt, verbindet sich das Caffeol mit einer concentrirten Ätzkalilösung. Es wurden daher zwei Gramm der Substanz mit ungefähr der fünffachen Menge Ätzkali verschmolzen.

Die Einwirkung ist eine sehr langsame. Die Masse färbt sich zunächst braun, schäumt sehr stark und wird endlich schwarz. Man kann die Reaction als vollendet betrachten, wenn Tropfen der Schmelze sich in Wasser ohne Trübung lösen. Die erkaltete Masse wurde nun in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Äther geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallinische Substanz, die ich durch ein paar Tropfen Bleizuckerlösung auf dieselbe Weise reinigen konnte, wie dies bereits beim Hydrochinon beschrieben wurde. Man erhält nach dem Entfernen des gelösten Bleis und Concentriren über Schwefelsäure eine kleine Menge weisser, nadelförmiger Krystalle, welche wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser, der violetten Eisenreaction und dem Schmelzpunkt (158°) als Salicylsäure anzusprechen sind.

Versucht man das Caffeol mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu oxydiren, so erhält man auch

kein befriedigenderes Resultat. Der Versuch wurde in ähnlicher Weise wie die von Ladenburg[1] beschriebene Oxydation von Anisol zu Anissäure ausgeführt.

Die Reaction verläuft sehr stürmisch. Es entweichen aromatisch riechende Dämpfe und es schied sich alsbald etwas in Alkohol lösliches Harz aus. Äther entzog der filtrirten Flüssigkeit ebenfalls einen nicht krystallisirenden, harzartigen Körper.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass nur bei der Einwirkung auf schmelzendes Ätzkali ein krystallisirtes Reactionsproduct entsteht, welches seinem Schmelzpunkt und seinen andern Eigenschaften nach Salicylsäure ist.

Gestützt auf dieses Resultat und auf die, durch die Analyse und Dampfdichte abgeleitete empirische Formel ist das Caffeol wohl als ein Methylderivat des Saligenins anzusprechen.[2] Es lassen sich nämlich hiefür folgende zwei Formeln aufstellen.

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ CH_2 \cdot OCH_3 \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$$

Erstere wäre die eines Methyläthers des Saligenins und letztere die eines Methylsaligenins.

Leider ist keiner der beiden Körper bis jetzt dargestellt worden, so dass ein Vergleich mit dem Caffeol nicht möglich ist.

Welche von den beiden Formeln für meine Substanz die wahrscheinlichere ist, hätte nur durch eine schwache Oxydation entschieden werden können; aber zu den beschriebenen Reactionen hatte ich bereits mein ganzes Caffeol, von dem ich aus 50 Kgrm. Caffee kaum mehr als 20 Grm. erhalten hatte, verbraucht; so dass zu weiterem Versuche das Material fehlte.

Jedenfalls scheint mir das Caffeol ein Saligeninderivat zu sein, wofür auch die Leichtigkeit mit der es verharzt, spricht; da ja dies bei Saligenin selbst und seinen bis jetzt bekannten Derivaten auch beobachtet worden ist.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 141, Seite 128.

[2] Weniger wahrscheinlich scheint die Formel $C_6H_4\begin{cases} OH \\ CH_2-CH_2OH \end{cases}$, nach welcher es als der, der Orthoxyphenylessigsäure von Will und Laubenheimer entsprechende Alkohol zu betrachten wäre.

Der nicht vom Äther aufgenommene Theil des flüssigen Rohdestillats gelangte am Wasserbade zu geeigneter Concentration. Es schieden sich nadelförmige, zu Gruppen vereinigte Krystalle aus, die abgesaugt und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Bei weiterem Eindampfen schieden sich aus der Mutterlauge immer mehr ebenso aussehende Krystalle aus, die alsbald die ganze Masse breiig erfüllten.

An ihrem Ansehen und an ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Wasser, konnten dieselben alsbald als Caffeïn erkannt werden. Bestätigt wurde diess durch die bekannte Caffeïnreaction (auf der Bildung von Amalinsäure beruhend) und die Verbrennung.

Eine aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirte Partie, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2705 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4920 Grm. Kohlensäure und 0·1255 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$.
C.....	49·47	49·60
H.....	5·15	4·15

Die Flüchtigkeit des Caffeïns bei der Temperatur des Röstens ist schon von mehreren Forschern, wie: Personne, Aubert und Thompson beobachtet worden. Aus Fehling's[1] Handwörterbuch der Chemie entnehme ich hierüber folgende Daten: Nach Personne geht beim Rösten nahe die Hälfte des Caffeïns fort, nach Aubert geht sehr wenig der Base fort, so dass, während die rohen Bohnen 0·7 bis 0.8% Caffeïn enthielten, in den schwach gerösteten 0·98 (auf geröstete, daher viel wasserärmere Bohnen bezogen) in dem stärker gerösteten Caffee 0·92% enthalten waren; nach Thompson verflüchtigt sich von 1000 Grm. Caffee 9 bis 10 Grm. Caffeïn, also etwa 1%.

Die grosse Divergenz in den Angaben ist ohne Zweifel der Verschiedenheit der Sorten, die die genannten Chemiker in Händen hatten, zuzuschreiben.

[1] Caffee, Seite 333.

Nach meinem Versuch erhielt ich aus 50 Kgrm. Caffee 140 Grm. Caffeïn, also beträgt das verflüchtigte Caffeïn in Procenten ausgedrückt ungefähr 0·28.

Die Base scheint im Rohdestillat als essigsaures Salz enthalten zu sein, welches sich beim Eindampfen am Wasserbade zersetzt, wie diess schon bei essigsaurem Caffeïn beobachtet wurde.

Nach der vollständigen Abscheidung des Caffeïns versetzte man die abgepressten Mutterlaugen mit einer sehr concentrirten Ätzkalilösung. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas und es war ein ammoniakalischer, deutlich an Häringslake erinnernder Geruch wahrnehmbar.

Durch Schütteln mit Äther, Versetzen der ätherischen Lösung mit verdünnter wässriger Salzsäure, wurden die Chlorhydrate der vorhandenen Basen dargestellt, deren Lösung vom Äther getrennt, nach dem Eindampfen am Wasserbade, bald noch etwas salzsaures Caffeïn auskrystallisiren liess. Als von letzterem auch bei starkem Concentriren nichts mehr erhalten werden konnte, wurde neuerdings Kalilauge zugesetzt und mit gespannten Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat besass den bekannten Geruch des Trimmethylamins in intensiver Weise, aber die Menge der flüchtigen Base war zu gering, um weitere Versuche zu gestatten.

Der nicht vom Äther aufgenommene Theil der alkalischen Flüssigkeit, wurde auch mit gespannten Wasserdämpfen destillirt und das Destillat mit Salzsäure bis zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt eine bedeutende Menge einer krystallinischen Masse, der absoluter Alkohol eine in schönen weissen Blättchen krystallisirende Substanz entzieht. Die salzsaure Lösung dieses Körpers gab mit Platinchlorid versetzt ein Platindoppelsalz, dessen Analyse es ausser Zweifel setzte, dass die so erhaltene Substanz, salzsaures Methylamin ist:

0·4809 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1999 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für $2(NH_2CH_3Cl)+PtCl_4$.
Pt	41·56	41·61

0·2447 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0455 Grm. Kohlensäure und 0·0546 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	5·07	5·05
H	2·47	2.52

II. Untersuchung des festen Rohdestillats.

Die, auf dem flüssigen Rohdestillat schwimmende schwarze Masse, erwies sich, nach einer vorläufigen Untersuchung, als ein Gemisch von höheren Fettsäuren. Es handelte sich nun darum, dieselbe soweit zu reinigen, um nach der bekannten Methode von Heintz[1] die Trennung vorzunehmen.

Dieselbe wurde mit Ätznatronlösung verseift und die entstandene Seife in viel heissem Wasser gelöst. Die in der Lösung suspendirten kohligen Theilchen konnten durch Filtration entfernt werden. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich alsbald, eine auf der Flüssigkeit schwimmende feste Fettsäureschichte aus, die abgehoben und zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. Durch Umkrystallisiren aus Äther, Destillation im Wasserstoffstrom und durch Pressen zwischen starker Leinwand, konnte sie theilweise von den dunkel gefärbten Verunreinigungen befreit werden.

Die durch diese Operation noch immer nicht genügend weiss erhaltene Säure, musste unter Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren, wiederholt geschmolzen werden. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Äther und Alkohol schien endlich die Substanz in genügend reinem Zustande, worauf sie mittelst alkoholischem Ammoniak in Ammonsalze verwandelt wurde und durch successive Fällung mit essigsaurer Magnesia, Zersetzung der entstandenen Magnesiasalze mit Schwefelsäure, konnte man eine Säure isoliren, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt (60°) zeigte. Bei der Analyse ergab sie Zahlen, welche mit denen der Palmitinsäure übereinstimmen.

---

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. Band 84. Seite 279.

0·2995 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·8157 Grm. Kohlensäure und 0·3389 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$
C	74·57	75·00
H	12·47	12·50

Ausserdem erhielt ich ein in Wasser löslicheres Magnesiumsalz, welches bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine niedriger schmelzende Säure lieferte. Dieselbe war aber in so geringer Menge vorhanden, dass sie nicht einer weitern Reinigung unterzogen werden konnte und deshalb auf eine Analyse derselben verzichtet werden musste. Sie schmolz bedeutend niedriger als Palmitinsäure und nur um wenige Grade höher als Laurinsäure.

Um ein klares Bild über die Mengenverhältnisse der beim Rösten auftretenden Hauptproducte zu erhalten, wurden fünf Kilogramm einer bessern Sorte Caffee gebrannt. Das Destillat in der beschriebenen Weise verarbeitet, lieferte folgendes Resultat:

		Oder in Procenten:
Fettsäuren	24 Grm.	0·48
Caffeïn	9 „	0·18
Caffeol	2·5 „	0·05

Stelle ich nun der Übersicht halber die Resultate meiner Untersuchung nochmals zusammen, so haben wir:

Hauptproducte.	Nebenproducte.
Palmitinsäure,	Hydrochinon,
Caffeïn,	Methylamin,
Caffeol,	Pyrrol,
Essigsäure,	Aceton (?)
Kohlensäure.	

Die Fettsäuren scheinen bei dieser Reaction ganz unverändert überzugehen, da auch Rochleder[1] aus dem Fett der

---

[1] Annalen der Chemie u. Pharm. 50. Seite 224, 95. Seite 300.

grünen Bohnen hauptsächlich Palmitinsäure und eine niedriger schmelzende Säure von der Formel $C_{12}H_{24}O_2$ isolirt hat.

Das Caffeïn ist in den Bohnen nach Payen als Caffeegerbsaures Caffeïn-Kali enthalten. Dieses Salz zersetzt sich schon bei schwachem Erhitzen und die Base hat sich bei der Rösttemperatur theilweise verflüchtigt.

Payen hat ausserdem beobachtet, dass sich das caffeegerbsaure Caffeïn-Kali beim Erhitzen bräunt, Caffeïn-Dämpfe und ammoniakalisch riechende Dämpfe entwickelt. Letzterer Umstand, sowie auch die Thatsache, dass als häufigstes Zersetzungsproduct des Caffeïns, Methylamin beobachtet wurde, lässt das Auftreten dieser Base unter den Röstproducten begreiflich erscheinen. Wegen der nicht ganz vollständigen Aufklärung der Constitution des Caffeols kann ich auch keine Vermuthung über die Bildung desselben aussprechen. Durch ein genaues Studium der Verbindungen der grünen Caffeebohnen wäre es vielleicht möglich, die Muttersubstanz dieses merkwürdigen Körpers aufzufinden. Es wäre auch nicht unwahrscheinlich, dass man durch Destillation einer grösseren Menge Caffeegerbsäure, Caffeol erhalten könne, da beobachtet wurde, dass die Caffeegerbsäure beim Erhitzen einen, an gerösteten Caffee erinnernden Geruch verbreitet.

Das Auftreten von Hydrochinon ist wohl der Chinasäure, die nach Zwenger und Siebert[1] im Caffee enthalten ist, zuzuschreiben.

Das Pyrrol endlich verdankt seine Entstehung dem in den Bohnen enthaltenen Legumin.

Die Caffeegerbsäure scheint beim Rösten wenigstens zum grössten Theil unzersetzt zurückzubleiben, da es mir gelungen ist dieselbe auf die gleiche Weise wie sie Hlasiwetz[2] aus den grünen Bohnen dargestellt hatte, aus den gerösteten zu isoliren und an ihren Eigenschaften zu erkennen. Dadurch ist auch wohl die Abwesenheit des Brenzcatechins in den Röstproducten erklärlich gemacht.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. Seite 108 und Supl. I. Seite 77.

[2] Annal. d. Chemie u. Pharm. 142. Seite 221.

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

Von **C. Senhofer** und **C. Brunner.**

Dritte Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1880.)

Verhalten von Pyrogallussäure und Gallussäure gegen kohlensaures Ammon.

In unserer ersten Abhandlung hatten wir schon darauf hingewiesen, dass das Phenol nur spurenweise durch kohlensaures Ammon in Salicylsäure übergeführt werden konnte, während aus Resorcin und Dioxybenzoësäure durch die gleiche Behandlung Mono-, respective Dicarbonsäuren reichlich erhalten wurden.

Es hatte uns diese Thatsache den Gedanken nahe gelegt, dass vielleicht eine grössere Anzahl von Hydroxylen die Einführung von Carboxylgruppen begünstige.

Das Verhalten des Orcins gegen kohlensaures Ammon konnte obige Vermuthung eher bestärken als abschwächen und so wandten wir uns, um die Brauchbarkeit der Reaction weiter zu prüfen, zur Pyrogallussäure.

Die käufliche Pyrogallussäure wurde, um sie sicher von jeder Verunreinigung mit einer Säure zu befreien, in Wasser gelöst und unter Zusatz von frisch gefälltem kohlensauren Baryt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt beim Destilliren ein dickflüssiges Liquidum, das bald zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrt. Diese wurde so lange im Vacuum über Schwefelsäure sich selbst überlassen, bis ihr Gewicht constant blieb und hierauf in gleicher Weise, wie wir es in diesen

Berichten Band LXXXI, II. Abtheilung, März-Heft vom Orcin angegeben haben, der Einwirkung von kohlensaurem Ammon ausgesetzt.

Die Erscheinungen beim Öffnen des Digestors sind gleichfalls dieselben. Es verbreitete sich ein sehr widerlicher Geruch, der Inhalt ist intensiv roth gefärbt und mehr ein Krystallbrei als eine Flüssigkeit. Er wurde möglichst rasch in einen bedeutenden Überschuss von verdünnter Schwefelsäure gebracht. Es resultirt so ein gelb gefärbtes Liquidum, in welchem helle Flocken suspendirt erscheinen, während bei einem geringeren Schwefelsäureüberschuss die Färbung eine dunkelviolette ist. Lässt man die Flüssigkeit, welche sich durch die Überführung der bedeutenden Menge kohlensauren Ammons in die entsprechende Schwefelsäureverbindung ziemlich erwärmt hat, vollständig erkalten, so erfolgt eine reichliche krystallinische Ausscheidung und durch Abpressen derselben kann schon eine Trennung der Hauptmasse der neuen Producte einerseits und der unzersetzten Pyrogallussäure andererseits bewerkstelligt werden.

Im Laufe der Untersuchung hat es sich ergeben, dass diese Trennung schönere Präparate liefert und dann vortheilhaft ist, wenn man in erster Linie auf die Darstellung der später zu erwähnenden Dicarbonsäure hinarbeitet, dass aber dadurch zugleich ein Theil der sich bildenden Monocarbonsäure in der Lösung zurückbleibt. Da wir die neugebildete Säure erst kennen lernen mussten, und auch die sich bildende Menge derselben wenigstens annäherungsweise ermitteln wollten, zogen wir es vor, die gebildete Säure von der unveränderten Pyrogallussäure dadurch zu trennen, dass wir die stark saure Flüssigkeit ohne Separirung der ausgeschiedenen Krystallmasse durch wiederholte Behandlung mit Äther erschöpften und die vereinigten ätherischen Auszüge mit einem Überschuss von frisch gefälltem, in Wasser suspendirten kohlensauren Baryt durchschüttelten. Die getrennte wässerige Flüssigkeit wurde so lange mit neuen Mengen von Äther behandelt, bis beim Abdestilliren desselben kein nennenswerther Rückstand hinterblieb.

Die vereinigten Äthermengen hinterlassen beim Verdampfen Pyrogallussäure und zwar 30—40 % der ursprünglich verwendeten Menge.

Die wässerige Lösung enthält neben dem Überschuss des zugesetzten kohlensauren Baryts die Barytsalze der gebildeten Säuren und muss bald nach der Abtrennung des Äthers mit so viel Salzsäure versetzt werden, dass diese ausreichen würde, die ganze Menge des ursprünglich zugesetzten kohlensauren Baryts zu lösen. Unterlässt man dies, so beginnt an der Oberfläche der neutralen Flüssigkeit bald die Bildung einer dunkeln Ausscheidung als Zeichen einer beginnenden Zersetzung. Die saure Lösung, in der sich die Einwirkung der Salzsäure durch massenhafte Ausscheidung einer krystallinischen Substanz kennzeichnet, wird mit Äther ausgeschüttelt und der getrennte Äther abdestillirt. Er hinterlässt hiebei dicke Krusten einer schwach bräunlich gefärbten Substanz, deren Löslichkeit in Wasser schon andeutet, dass sie keine einheitliche ist.

Durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser — wir verwendeten jedesmal die hundertfache Wassermenge unter vollständiger Beseitigung der Mutterlaugen — kann die schwerer lösliche Substanz vollkommen rein erhalten werden, doch gelang es nicht, durch fractionirtes Krystallisiren auch die leichter lösliche Verbindung frei von der schwerer löslichen darzustellen.

Günstiger verläuft die Trennung beider Substanzen, wenn man den Rückstand der Ätherdestillation in kochendem Wasser aufnimmt und mit so viel kohlensaurem Baryt versetzt, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Es entstehen dabei die Barytsalze beider gebildeten Säuren, von denen das eine in kochendem Wasser sehr schwer, das andere leichter löslich ist. Man trennt durch das Filter, kocht den festen Rückstand nochmals mit Wasser aus und vereinigt beide Lösungen.

Wir geben vorerst die weitere Behandlung des Filterrückstandes (*a*) wieder, bevor wir auf die Verarbeitung der vereinigten Filtrate (*b*) eingehen.

Der Filterrückstand (*a*) ist etwas grau gefärbt und unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Er wurde mit viel Wasser gekocht und so lange mit Salzsäure versetzt, bis eine vollständige Lösung erfolgt war. Nach dem Erkalten findet eine massenhafte Ausscheidung von feinen Nadeln statt. Erst durch wiederholtes Schütteln mit viel Äther konnten diese in Lösung gebracht

werden. Der Rückstand, den der Äther beim Destilliren hinterlässt, wird in Wasser aufgenommen, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und sich selbst überlassen.

Beim Erkalten scheiden sich sehr feine, weiche Nadeln so dicht gedrängt aus, dass die ganze Flüssigkeit zu gelatiniren scheint. Nach dem Abfiltriren und Trocknen an der Luft stellen sie eine seideglänzende, lockere Masse dar, deren Menge 10—12 % der ursprünglich verwendeten Pyrogallussäure beträgt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	I.	II.
C	44·78	44·83
H	2·98	3·02

Die lufttrockene Substanz verlor im Wasserbade 20·03, respective 19·82 Procent Krystallwasser, daraus berechnet sich für die bei 100° getrocknete Substanz die Formel $C_8H_6O_7$, für die lufttrockene die Formel $C_8H_6O_7 + 3H_2O$, erstere verlangt 44·86 Procent C und 2·80 Procent H, letztere 20·15 Procent Krystallwasser. Obige Formel entspricht einer Trioxyphtalsäure.

Wir haben zur Controlle einige Salze dargestellt und analysirt:

Neutrales Barytsalz. Die freie Säure wird in wässeriger Lösung bei Siedhitze mit so viel kohlensaurem Baryt versetzt, dass die Flüssigkeit noch stark sauer bleibt. Schon während des Kochens scheidet sich ein grau gefärbtes Pulver aus, das aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Sowohl in kaltem, wie in heissem Wasser ist es sehr schwer löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 120° nichts an Gewicht und entspricht so der Formel $C_8H_4O_7Ba + H_2O$.

Bei der Analyse gab es:

	Berechnet	Gefunden
C.....	26·16	26·04
H	1·63	1·88
Ba.....	37·32	37·02

Die bei 120° getrocknete Verbindung verliert bei allmälig steigender Temperatur getrocknet, erst bei 180° so viel an Gewicht, als dem Krystallwassergehalte obiger Formel entspricht. Doch scheint mit dem Verluste des Krystallwassers eine Zersetzung der Substanz Hand in Hand zu gehen, da sie bei jener Temperatur wenn auch sehr langsam, doch constant weiter an Gewicht abnimmt.

Kalksalz. Erhitzt man eine wässerige Lösung der freien Säure mit so viel kohlensaurem Kalk, dass die Lösung noch stark sauer reagirt, so scheiden sich beim Erkalten sehr gut ausgebildete flache Prismen aus, die röthlich gefärbt erscheinen. Sie wurden auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Salz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und entspricht lufttrocken der Formel $C_8H_4O_7Ca + 6\,H_2O$

Es verliert bei 100° getrocknet $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden	
$4^1/_2\,H_2O$.....	22·50	22·60	22·47

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_8H_4O_7Ca + 1^1/_2\,H_2O$	Gefunden	
C.....	34·41	34·55	34·36
H	2·51	2·53	2·60
Ca.....	14·34	14·58	—

Silbersalz. Versetzt man eine Lösung der freien Säure in sehr verdünntem Alkohol mit salpetersaurem Silber, so bildet sich ein amorpher, weisser Niederschlag, der am Lichte rasch blaugrau wird. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analysirt gab das Salz:

	$C_8H_4O_7Ag_2$	Gefunden
C.....	22·43	22·08
H	0·94	1·24
Ag.....	50·46	49·98

Kalisalz. Die Verbindung wurde erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Ätzkali, sie krystallisirt in feinen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und der Formel $C_8H_4O_7K_2 + 2H_2O$ entsprechen. Das bei 150° getrocknete Salz gab:

	$C_8H_4O_7K_2$	Gefunden
C.....	33·10	33·08
H	1·38	1·77
K	26·90	26·73

Das lufttrockene Salz verlor bei obiger Temperatur 2 Mol. Krystallwasser.

	$C_8H_4O_7K_2+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	11·04	11·29

Wir haben versucht, dadurch ein basisches Salz der Säure herzustellen, dass wir die heiss concentrirte Säurelösung in einen Überschuss von Barytwasser eintrugen.

Bei vollständigem Ausschluss der Luft bildet sich hiebei ein weisser Niederschlag; es gelang uns aber nicht, denselben genügend auszuwaschen und zu trocknen, ohne dass eine intensive Blaufärbung eintrat. Selbst als wir unter den Vorsichtsmassregeln arbeiteten, welche Hlasiwetz zur Darstellung des vierbasischen Baryumsalzes der Gallussäure angibt, erhielten wir ein dunkelblaues Pulver, das aus verschiedenen Darstellungen stammend, keine ganz gleiche Zusammensetzung zeigte. Am meisten stimmen die Analysen dafür, dass der Körper der Formel

$$C_6H_2 \left| \begin{matrix} OH \\ O \\ O \end{matrix} \right\} Ba \left| \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \right\} Ba$$

entspricht, dass er aber durch den schwer ganz zu vermeidenden Einfluss der Atmosphäre sich etwas verändert hat.

Durch die angeführte Analyse der freien Säure wie ihrer Salze erscheint die oben gegebene Formel sichergestellt. Wir bezeichnen die besprochene Säure als Gallocarbonsäure.

In kochendem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, sehr schwer aber in kaltem.

Bei 0° bedarf sie über 2000 Theile Wasser zur Lösung. Äther, besonders aber Alkohol nehmen sie leichter auf.

Erhitzt man die Säure in concentrirter Schwefelsäure auf 140°, so scheidet sie sich beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Der Schmelzpunkt liegt über 270°, konnte jedoch nicht genau bestimmt werden, da eine Kohlensäureabspaltung schon vor dem Schmelzen sich nachweisen lässt. Die Säure gibt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter, eine grünbraune Farbenreaction. Mit Eisenoxydulsalzen bleibt sie erst farblos und geht dann beim Stehen an der Luft in violett über, wobei sich allmälig ein dunkel gefärbter Niederschlag ausscheidet. Erhitzt man Gallocarbonsäure, in Wasser gelöst, mit überschüssigem kohlensauren Kalk an der Luft, so wird der Bodensatz roth-violett gefärbt. Dieselbe Erscheinung tritt schon in der Kälte ein, wenn man statt Kalk käufliche kohlensaure Magnesia verwendet. Das analoge Barytsalz wird nur grau. Übergiesst man die freie Säure mit einem Überschuss von Ammon, so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, in welcher durch doppelt-kohlensauren Baryt und Kalk intensiv violette Niederschläge gebildet werden. Schon gewöhnliches Brunnenwasser vermag durch seinen Kalkgehalt obige Reaction hervorzurufen. Chlorbaryum, Chlorcalcium erzeugen in der ammoniakalischen Lösung mehr blauviolette Fällungen. In einem Überschuss von Ätzkali löst sich die Säure klar mit gelbbrauner Farbe. Bei längerem Stehen an der Luft tritt eine Zersetzung ein, in Folge welcher auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure keine Ausscheidung der schwer löslichen Säure mehr erfolgt. Versetzt man die Lösung des neutralen Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupfer, salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei, so entstehen amorphe Niederschläge. Auch die freie Säure gibt mit obigen Salzen nicht krystallinische Ausscheidungen. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte gefällt. Mit alkalischer Kupferlösung entsteht auch beim Kochen kein Niederschlag, wohl aber wird die Flüssigkeit schön grün gefärbt.

Die Flüssigkeit, welche von dem sehr schwer löslichen Barytsalze der oben beschriebenen Säure abfiltrirt worden war — ver-

einigte Filtrate (*b*) — ist gelb gefärbt und scheidet, falls sie nicht allzu verdünnt ist, beim Erkalten harte, prismatische Krystalle ab. Es ist vortheilhaft, diese Ausscheidung nicht abzuwarten, sondern noch warm unter beständigem Umrühren mit so viel neutralem essigsauren Blei zu versetzen, dass ein deutlicher Niederschlag entsteht, von letzterem rasch durch das Filter zu trennen und das Filtrat mit sehr viel Salzsäure anzusäuern. Beim Erkalten schiessen Krystallnadeln an, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Sie wurden von der Mutterlauge abgepresst, letztere mit Äther erschöpft und der Rückstand, den der Äther beim Abdestilliren hinterliess, mit dem Pressrückstande vereinigt, zuerst aus verdünntem Alkohol, hierauf 2—3mal aus Wasser umkrystallisirt.

Die ausgeschiedene Verbindung, deren Menge 50—55 % der ursprünglich verwendeten Pyrogallussäure beträgt, bildet seideglänzende Nadeln, ihre Lösung röthet Lakmus stark und besitzt vorherrschend einen herben Geschmack.

Die bei 110° im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz gab bei den Analysen folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V
C.....	49·36	49·20	49·42	49·33	49·21
H	3·56	3·68	3·71	3·61	3·68

Aus obigen Zahlen berechnet sich zunächst die Formel der Gallussäure $C_7H_6O_5$, welche C 49·41 und H 3·53 verlangt und thatsächlich hat die untersuchte Säure dem äusseren Aussehen nach mit der Gallussäure viel Ähnlichkeit. Die lufttrockene Substanz nimmt im unzerriebenen Zustande im Wasserbade kaum merklich an Gewicht ab. Im Kohlensäurestrom auf 110° erhitzt, erleidet sie ziemlich schnell eine Gewichtsabnahme bis zu circa 3·5 %, von da ab werden die Gewichtsverluste sehr klein, dauern aber noch weiter fort. Dabei lagert sich in der Röhre, in welcher das Trocknen vorgenommen wird, ein Sublimat ab, als Beweis, dass ein Theil der Verbindung sich langsam verflüchtigt.

Obiger Wasserverlust würde einem Krystallwassergehalte von 1 Mol. auf 3 Mol. der Säure entsprechen, da sich aus der

Formel $3C_7H_6O_5 + H_2O$ für H_2O 3·41 % berechnen. Zur schärferen Bestimmung des Krystallwassergehaltes haben wir die Säure auch lufttrocken analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	$3C_7H_6O_5 + H_2O$	Gefunden		
C.....	47·73	47·76	47·73	47·51
H	3·80	3·93	3·92	3·72

Erhitzt man die Säure mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 140°, so löst sie sich. Wird dann die schwachbraun gefärbte Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so bleibt die saure Lösung klar und erst nach langem Stehen bemerkt man eine minimale Ausscheidung einer schwarzen amorphen Masse, welche wegen ihrer geringen Menge — 0·12 % der verwendeten Säure — nicht genau untersucht werden konnte, die sich aber nach den qualitativen Reactionen nicht als Rufigallussäure erwies. Selbst die Säure, welche den letzten Mutterlaugen entstammte, lieferte unter denselben Umständen nur 0·28 % unlöslichen Rückstand. Steigert man bei obiger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure die Temperatur höher, so tritt die Zersetzung der Säure unter lebhafter Gasentwicklung ein.

Da die Gallussäure unter gleichen Verhältnissen 60—70 % Rufigallussäure liefert, so ist dadurch ein so charakteristischer Unterschied zwischen beiden Verbindungen gegeben, dass die neu dargestellte Säure als eine Isomere der Gallussäure angesprochen werden muss. Wir bezeichnen sie, um an ihre Abstammung zu erinnern, als Pyrogallocarbonsäure.

Die Säure löst sich am leichtesten in Alkohol, weniger leicht in Äther, am schwersten in kaltem Wasser. 767 Theile Wasser von 12·5° C. vermögen 1 Theil der Säure in Lösung zu halten.

Die kalt concentrirte Lösung der Säure gibt folgende qualitative Reactionen:

Mit sehr verdünntem Eisenchlorid wird sie violett, mit concentrirtem grünbraun; mit Eisenoxydulsalzen bleibt sie anfangs farblos und wird nach längerem Stehen violett. Mit salpetersaurem Silber bleibt die Flüssigkeit farblos, erst allmälig

findet Reduction statt. Mit Chlorkalklösung tritt vorübergehend eine violette Färbung ein, die später braun wird. Mit Ätzbaryt und Kalkwasser entstehen blaue Fällungen, die anfangs so fein vertheilt sind, dass die Flüssigkeit klar erscheint. Alkalische Kupferlösung wird in der Kälte grün gefärbt, beim Kochen reducirt. Mit ammoniakalischer Silberlösung tritt aber schon in der Kälte Reduction ein. Übergiesst man eine Probe der festen Substanz mit starker Kalilauge, so färbt sich dieselbe, besonders schnell beim Kochen dunkelbraun und Salzsäure bringt in der erkalteten Flüssigkeit keine Ausscheidung mehr hervor.

Von Salpetersäure (spec. Gew. 1·26) wird die Säure unter Bräunung und Gasentwickelung rasch zersetzt. In einer kalt bereiteten Lösung der trockenen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure erzeugen minimale Quantitäten von Salpetersäure eine schön violette Färbung, die allmälig in Braun übergeht.

Wir haben von der Pyrogallocarbonsäure folgende Salze dargestellt und analysirt.

Barytsalz. Trägt man in eine kochende, ziemlich concentrirte wässerige Lösung der freien Säure frisch gefällten kohlensauren Baryt ein, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, filtrirt ab und lässt erkalten, so scheiden sich gelbgefärbte, harte Prismen aus. Es ist am besten das Filtrat im vollgefüllten und luftdicht verschlossenen Gefässe erkalten zu lassen, weil bei Zutritt der Luft das Salz in wässeriger Lösung sich zersetzt. Beim Umkrystallisiren ist es am vortheilhaftesten, die Krystalle in das kochende Wasser einzutragen. Das trockene Salz verändert sich beim Liegen an der Luft nicht.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}BaO_{10}+5H_2O$	Gefunden	
		I	II
C	29.73	29·66	29·68
H	3·54	3·60	3·66
Ba	24·25	24·14	24·08

Das bei 100° im Kohlensäurestrome getrocknete Salz gab analysirt:

	$C_{14}H_{10}BaO_{10}$	Gefunden	
		I	II
C	35·37	35·18	35·54
H	2·11	2·33	2·14
Ba	28·84	28·90	28·72

Trocknet man die Verbindung an der Luft, so wird sie oberflächlich grau und erhält dabei fast Metallglanz.

Kalksalz, dargestellt wie das Barytsalz, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich und bildet zu harten Körnern vereinigte Krystallaggregate. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer.

Bei 100° getrocknet, verlor die Substanz nichts an Gewicht und gab bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}CaO_{10}+4H_2O$	Gefunden
C	37·33	37·13
H	4·00	4·08
Ca	8·89	8·85

Bei 115° getrocknet, verlor es 16·48% Krystallwasser, aus obiger Formel berechnet sich für 4 Mol. 16·00%.

Kalisalz. Bringt man zu einer ätherischen Lösung der freien Säure so viel alkoholisches Kali, dass die Reaction der Mischung noch sauer bleibt, so scheiden sich schwach gelb gefärbte Flocken aus, die unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln bestehen. Dieselben wurden am Filter gesammelt, mit einem Gemisch aus Alkohol und Äther gewaschen, hierauf abgepresst und im Vacuum getrocknet. So dargestellt, verlor die Verbindung bei 100° nichts an Gewicht, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_7H_5O_5K+H_2O$	Gefunden
C	37·17	37·04
H	3·10	3·07
K	17·26	17·38

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction.

Natronsalz, wie das Kalisalz dargestellt, mit dem es auch Aussehen, Löslichkeit und das Verhalten gegen Eisenchlorid theilt,

entspricht im Vacuum getrocknet der Formel $C_7H_5O_5Na + 2\,H_2O$. Bei 100° getrocknet, verlor es 15·57, 15·60% Wasser, obiger Formel entsprechen 15·79%. Die so getrocknete Substanz gab analysirt:

	$C_7H_5O_5Na$	Gefunden
C	43·75	43·61
H	2·60	2·79
Na	11·98	11·81

Basisches Bleisalz. Diese Verbindung fällt als weisser, flockiger Niederschlag, wenn man wässerige Pyrogallocarbonsäure mit überschüssigem, essigsauren Blei zusammenbringt, der sich in der Fällungsflüssigkeit dunkel färbt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_7H_2Pb_2O_5$	Gefunden
C	14·48	14·12
H	0·34	0·61
Pb	71·39	70·79

Die lufttrockene Substanz hatte bei 100° 4·40% Krystallwasser verloren. Aus der Formel $C_7H_2Pb_2O_5 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$ berechnen sich für $1\frac{1}{2}\,H_2O$ 4·45%.

Reibt man die Säure mit trockenem, übermangansaurem Kali zusammen, so oxydirt sie sich unter Funkensprühen und Knistern. Beim Erwärmen derselben im Wasserstoff unter allmäliger Steigerung der Temperatur, lässt sich bei 195—200° eine deutliche Kohlensäureentwicklung nachweisen. Zugleich tritt bei dieser Temperatur nach längerer Zeit das Schmelzen der Substanz ein. Bei rascher Steigerung beobachtet man das Schmelzen um 15—20° C. höher. Im Kohlensäurestrom auf 160° erhitzt, scheint die Säure, wenn auch sehr langsam jedoch unzersetzt zu sublimiren, da das Sublimat wie die ursprüngliche Substanz oberhalb 200° C. schmilzt.

In der folgenden Tabelle stellen wir die von uns beobachteten wichtigeren Unterschiede der isomeren Säuren und einige Salze derselben kurz zusammen:

	Pyrogallocarbonsäure	Gallussäure
Freie Säure	lufttrocken: $3(C_7H_6O_5) + H_2O$ löslich in 767 Theilen Wasser bei 12·5°. Mit Schwefelsäure erhitzt kein Condensationsproduct. Mit Baryt- und Kalkwasser blauviolett.	lufttrocken: $C_7H_6O_5 + H_2O$ löslich in 130 Theilen Wasser bei 12·5°. Mit Schwefelsäure Rufigallussäure. Mit Baryt- und Kalkwasser schmutziggrün.
Barytsalz	krystallisirt in harten Prismen mit 5 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen.	krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, welche bei 100° nicht entweichen.
Kalksalz	harte Körner mit 4 Mol. Krystallwasser, scheiden sich beim Erkalten der concentrirten Lösung aus.	aus feinen Nadeln bestehende Krystallkrusten mit 3 Mol. Wasser, welche sich beim raschen Einkochen der concentrirten Lösung ausscheiden.

Nachdem durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Pyrogallussäure gleichzeitig eine Mono- und eine Dicarbonsäure entstehen und letztere wahrscheinlich aus der Monocarbonsäure sich bilden dürfte, so schien es nicht unmöglich, dass auch die Gallussäure bei der gleichen Behandlungsweise in eine Dicarbonsäure übergeführt werden kann.

Wir schlossen daher Gallussäure, genau wie wir es beim Orcin angegeben haben, mit kohlensaurem Ammon ein, säuerten den Inhalt des Digestors stark mit Schwefelsäure an, erschöpften die Flüssigkeit mit Äther und trennten in dem Rückstande, den der Äther beim Destilliren hinterliess, die neugebildete Dicarbonsäure von der Monocarbonsäure durch die Barytsalze. Das schwerer lösliche Salz wurde in kochendem Wasser mit Salzsäure zersetzt. Beim Erkalten schieden sich feine Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Lufttrocken entsprechen sie der Formel $C_8H_6O_7 + 3\,H_2O$.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab analysirt folgende Zahlen:

	$C_8H_6O_7$	Gefunden
C.....	44·86	44·64
H	2·80	3·07

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 100° getrocknet:

	Berechnet	Gefunden
$3\,H_2O$.....	20·15	19·82

Es hatte sich also auch aus Gallussäure eine Trioxydicarbonsäure gebildet. Der ganze Habitus der Verbindung, der Krystallwassergehalt, die ausserordentliche Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser liessen schon vermuthen, dass die Säure mit der früher beschriebenen Gallocarbonsäure identisch sei. Ein weiterer Vergleich der qualitativen Eigenschaften, sowohl der freien Säure als ihrer Kalk- und Barytsalze liess beide Säuren als identisch erscheinen. Die Ausbeute an Gallocarbonsäure aus Gallussäure scheint eher grösser zu sein als aus Pyrogallussäure, doch haben wir bis jetzt nur einen Versuch und diesen im kleinen Massstabe ausgeführt, können daher eine verlässliche Zahl dafür nicht anführen.

Vorzüglich mit Berücksichtigung der Entstehung der Dicarbonsäure aus Gallussäure haben wir ihr den Namen Gallocarbonsäure beigelegt.

Über Guthrie's Kryohydrate.

Von **Heinrich Offer.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1880.)

Professor F. Guthrie gelangte bei seinen Versuchen über die Gefrierpunkte verschiedener Salzlösungen zur Entdeckung eigenthümlicher Erstarrungsproducte, die er mit dem Namen Kryohydrate bezeichnete.

Im Allgemeinen wird bekanntlich aus einer Salzlösung durch Abkühlung entweder reines Salz ausgefällt, oder es krystallisirt reines Eis aus derselben, je nachdem eben der Salzgehalt der Lösung ein grösserer oder geringerer ist.

Guthrie fand nun, dass es für jede Salzlösung eine bestimmte Concentration gibt, bei welcher durch Abkühlung ein eigenartiger Körper von der Zusammensetzung dieser Salzlösung gebildet wird, und zwar unter Beibehaltung derselben Temperatur, bei welcher die Bildung dieses Körpers begann.

Fortgesetzte Wärmeentziehung vermag eine Temperaturerniedrigung nicht zu erzeugen, ehevor nicht die ganze Flüssigkeit erstarrt ist.

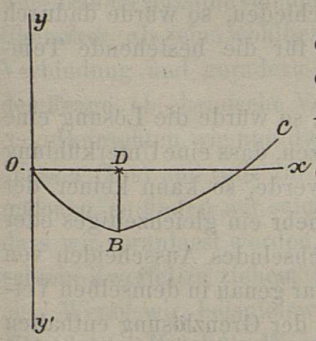
Ferner findet das Schmelzen dieses so gebildeten Körpers bei constanter Temperatur statt.

Nehmen wir nun eine Salzlösung von grösserer oder geringerer Concentration, so krystallisirt bei Wärmeentziehung zunächst entweder Salz oder Eis heraus, während gleichzeitig die Temperatur sinkt, und zwar so lange, bis diese gewisse Concentration erreicht ist. Von da ab beginnt unter constanter Temperatur die Bildung dieses eigenthümlichen Körpers, welchen Guthrie, da ihm ein fester Gefrier- und Schmelzpunkt eigen und weil dessen Zusammensetzung eine ganz constante ist, für eine chemische Verbindung von Salz und Eis erklärte und Kryohydrat des betreffenden Salzes nannte.

In einem Vortrage über „Solid Water“ sagte Guthrie: „Mir ist es gelungen zu beweisen, dass alle Salze, welche im Wasser löslich sind, sich damit in bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden und feste krystallinische Körper bilden können. Ich zweifle nicht, dass die Zahl der bestimmten Zusammensetzungen (Verbindungen) dadurch wenigstens verdoppelt worden ist.“

Wenn nun auch die erwähnten Eigenschaften der Kryohydrate die Ansicht Guthrie's über die Natur derselben für einigermassen berechtigt erscheinen lassen, so lässt sich andererseits doch auch unter der Annahme, dass die Kryohydrate unter eigenthümlichen Verhältnissen entstandene Gemenge von Salz und Eis seien, die Nothwendigkeit der von Guthrie beobachteten Eigenschaften derselben nachweisen, wie Professor Pfaundler auf der Naturforscherversammlung in München vom Jahre 1877 darlegte.[1]

Dies ergibt sich aus folgender Überlegung:[2]



$OD = \pi$
$DB = \vartheta$.

Es sei in beistehender Figur OB die Gefriercurve, BC die Sättigungscurve irgend eines Salzes, wobei als Abscissen die Gewichtstheile Salz auf 100 Theile Wasser, als Ordinaten die Temperaturen aufgetragen seien, bei denen die Lösung beim Abkühlen zu gefrieren, respective zu krystallisiren beginnt.

Die beiden Curven schneiden sich in B, dessen Abscisse OD mit π, dessen Ordinate DB mit ϑ bezeichnet werde.

Die diesem Punkte B entsprechende Salzlösung trennt alle übrigen Lösungen in zwei Gruppen.

Aus einer Lösung nämlich, deren Gehalt durch eine kleinere als die zu B gehörige Abscisse angegeben wird, scheidet sich bei Abkühlung Eis aus und zwar nach dem durch die Gefriercurve dargestellten Gesetze.

Die Lösung wird dadurch immer concentrirter und nähert sich ihrem Gehalte nach immer mehr der durch den Punkt B

[1] Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1877, Seite 77.

[2] Man sehe: Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie VIII. Aufl. bearbeitet von Dr. Pfaundler, II. Bd., II. Abth. I. Lieferung.

repräsentirten Lösung, während auch die Gefriertemperatur der zu *B* gehörigen (ϑ) immer näher kommt.

Analog ist der Vorgang bei einer concentrirteren Lösung. Auch der Gehalt dieser Lösung wird bei fortgesetzter Abkühlung dem Gehalte π der Grenzlösung immer näher kommen, unter gleichzeitiger Annäherung der betreffenden Sättigungstemperatur an ϑ.

Wir werden also in beiden Fällen endlich die Grenzlösung selbst erreichen.

Was geschieht nun, wenn wir diese Grenzlösung vom Gehalte π abkühlen?

Aus dem System der zwei Curven ergibt sich, dass bei einer höheren als der Temperatur ϑ eine Ausscheidung nicht erfolgen kann. Hat aber die Lösung die Temperatur ϑ erreicht, so muss bei weiterer Wärmeentziehung sowohl Eis, als auch Salz abgeschieden werden.

Würde nämlich Eis allein abgeschieden, so würde dadurch die Lösung gesättigter, also dieselbe für die bestehende Temperatur übersättigt.

Würde aber Salz allein ausfallen, so würde die Lösung eine unterkühlte. Da wir nun stets voraussetzen, dass eine Unterkühlung respective Übersättigung vermieden werde, so kann keiner der beiden Fälle stattfinden. Es wird vielmehr ein gleichzeitiges oder besser gesagt, ein continuirlich abwechselndes Ausscheiden von Salz und Eis erfolgen müssen — und zwar genau in demselben Verhältnisse, in dem Salz und Wasser in der Grenzlösung enthalten sind. Der Gehalt der noch nicht erstarrten Lösung kann sich ja nie weit von dem der Grenzlösung entfernen.

Das Resultat der Abkühlung einer Salzlösung von angegebenem Gehalte — das Kryohydrat Guthrie's — ist also nach dieser Darstellung ein inniges Gemenge von Salz und Eis von ganz constanter Zusammensetzung.

Dass die Bildung dieses Kryohydrates auch bei ganz constanter Temperatur stattfinden muss, ist natürlich, da ja eine Abkühlung der Salzlösung unter die Temperatur ϑ nicht erfolgen kann. Ebenso muss natürlich auch die Verflüssigung des Kryohydrates bei derselben constanten Temperatur ϑ stattfinden.

In dem System der beiden Curven charakterisiren sich diese Verhältnisse dadurch, dass eben der Schnittpunkt *B* beiden Curven

angehört. Die zu *B* gehörige Abscisse gibt uns die Zusammensetzung, die Ordinate die Erstarrungstemperatur des Kryohydrates.

Bei den Lösungen einiger Salze gestaltet sich der Verlauf etwas complicirter, indem sich intermediäre Hydrate bilden, so z. B. bei KCl, NaCl u. s. f.

Bei den Kryohydraten dieser Salze dürften wohl Eis und diese intermediären Hydrate als Bestandtheile aufzufassen sein.

Wenn nun aus dieser Darstellung hervorgeht, dass die Kryohydrate deshalb, weil sie Eigenschaften besitzen, die sonst nur chemischen Verbindungen zukommen, durchaus nicht selbst chemische Verbindungen zu sein brauchen, so erscheint diese Annahme dadurch geradezu als sehr unwahrscheinlich, dass die Kryohydrate einem Gesetze nicht folgen, das für chemische Verbindungen charakteristisch ist.

Das Gesetz der stöchiometrischen Zusammensetzung gilt dem Chemiker als ein wohlbegründetes Merkmal einer chemischen Verbindung und geradezu als massgebend für die Entscheidung der Frage, ob chemische Verbindung, ob Gemenge.

Betrachten wir nun die Mengenverhältnisse, nach denen sich Wasser (Eis) und Salz zur Bildung der Kryohydrate verbinden müssten, so finden wir solche Widersprüche gegen obiges Gesetz, dass wir veranlasst werden, die Richtigkeit der Ansicht Guthrie's sehr in Zweifel zu ziehen.

Wenn wir beispielsweise sehen,[1] dass im Kryohydrat von NH_4Cl 12·4 Moleküle Wasser, im Kryohydrat von KCl 16·61, von Na_2CO_3 92·75, von K_2SO_4 114·2, von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ 165·6 Moleküle Wasser mit je einem Molekül Salz verbunden sein müssten, so reichen wohl diese Zahlen vollständig hin, die Unwahrscheinlichkeit der Annahme Guthrie's darzuthun.

Wir kommen also durch die vorausgeschickten theoretischen Erörterungen zum Schlusse, dass die Kryohydrate mit grösserer Wahrscheinlichkeit als mechanische Gemenge denn als chemische Verbindungen aufzufassen seien.

Es schien nun nicht überflüssig, auch auf experimentellem Wege die Entscheidung der Frage nach der Natur der Kryo-

[1] Pogg. Ann. Beibl. I.

hydrate zu versuchen. In dieser Absicht unternahm ich es, mich mit der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Kryohydrate zu befassen.

Wenn man zunächst irgend ein Kryohydrat sich bilden lässt, indem man eine Salzlösung von entsprechendem Salzgehalte in einer Eprouvette oder einem Becherglase durch Umgebung mit Kältemischung von genügend tiefer Temperatur abkühlt, so bemerkt man die Bildung eines undurchsichtigen, opaken Körpers von anscheinend ganz homogener Masse.

Indem sich an der Wandung der Eprouvette zuerst eine Schichte des entstehenden Kryohydrates anlegt, schreitet die Bildung desselben regelmässig von aussen nach innen fort, bis endlich die ganze Flüssigkeit erstarrt ist. Lässt man ein Thermometer mit eingefrieren, so kann man sich von der Constanz der Temperatur während des Erstarrens überzeugen.

Was nun zunächst auffällt, ist der Umstand, dass bei der Bildung der untersuchten Kryohydrate nie eine Entwickelung von deutlichen, reinen Krystallen beobachtet wurde, vielmehr die Salzlösung stets zu einer verworren krystallinischen Masse erstarrte.

Auch als in einem sehr weiten Gefässe eine Krystallisation von innen heraus dadurch eingeleitet wurde, dass in die Flüssigkeit eine weitere Eprouvette mit Kältemischung hineingehängt und diese von Zeit zu Zeit erneuert wurde, gelang es nicht, die Bildung von deutlichen Krystallen zu erzielen; es umzog sich vielmehr die Wandung der Eprouvette, welche die Kältemischung enthielt, stets mit einer undurchsichtigen opaken Schichte von Kryohydrat von der früher erwähnten Beschaffenheit.

Wäre nun wirklich das Kryohydrat eine chemische Verbindung, warum sollte es nicht gelingen, mehr weniger ausgebildete durchsichtige Krystalle zu erhalten, da doch chemische Verbindungen in solcher Form zu erstarren pflegen?

Viel leichter lässt sich diese Thatsache mit der Annahme in Einklang bringen, dass die Kryohydrate innige Gemenge von Salz und Eis seien, indem dann von vorneherein die Bildung von

durchsichtigen Krystallen oder überhaupt eine deutliche Krystallbildung nicht zu erwarten ist.

Eine mikroskopische Untersuchung der Kryohydrate ergab, wie vorauszusetzen war, keinerlei Auskunft über ihre Constitution. Schon das schnelle Zerfliessen derselben bei gewöhnlicher Temperatur machen sie wenig tauglich, als mikroskopische Objecte zu dienen.

Eine merkwürdige Erscheinung zeigte sich, als Kryhydrate von $KClO_3$, KNO_3, K_2SO_4 und KCl in Alkohol gegeben wurden.

Es war zu erwarten, dass durch Einwirkung des Alkohols das Kryohydrat zerfallen und das Endresultat verdünnter Alkohol und Salz sein werde. Und dies wurde nun auch beobachtet.

Aber die Art und Weise, wie das Zerfallen der Kryohydrate vor sich ging, scheint mir für die Natur derselben charakteristisch zu sein.

Es schien nämlich, als ob das Eis förmlich aus der Kryohydratmasse herausgelöst und dadurch das Salz, da es in Alkohol unlöslich, in Freiheit gesetzt werde.

Denn besonders bei ersteren drei Kryohydraten, die weniger salzhältig sind, bemerkte ich, dass nach einiger Zeit ein Kern noch unversehrten Kryohydrates von einer flaumartigen Hülle sehr fein zertheilten Salzes umgeben war. Nach und nach wurde immer mehr Kryohydrat zerfällt, die Hülle fein zertheilten Salzes wurde immer grösser und es blieb endlich ein förmliches Skelet aus unlösbarem Salze zurück.

Auch bei dem salzreicheren Kryohydrate von KCl war die Erscheinung ganz analog; nur ging die Zerfällung des Kryohydrates viel rascher vor sich — wohl auch wegen des niedrigeren Verflüssigungspunktes (—10° C.).

Bei KNO_3 stiegen flockige Massen fein zertheilten Salzes, die sich von der Hauptmenge losgetrennt hatten, an die Oberfläche der Flüssigkeit, offenbar aufgetrieben durch die grosse Menge der anhaftenden Luftbläschen.

Wenn wir die Kryohydrate als Gemenge von Eis und Salz betrachten, so lassen sich diese Erscheinungen sehr einfach erklären. Es wird dann eben das Eis aus dem Gemenge durch den Alkohol herausgelöst und unlösliches Salz bleibt (annähernd) in derselben Lage zurück, in der es sich im Kryohydrate befindet,

gleichsam das Gerippe des Kryohydratgemenges repräsentirend.

Unter der Annahme aber, dass das Kryohydrat eine chemische Verbindung sei, lässt sich diese Art einer partiellen Lösung wohl nur in sehr gezwungener Weise erklären; denn in diesem Falle vermögen wir keinen Grund zu entdecken, warum nach Zerlegung der chemischen Verbindung eine solche Gruppirung des ausgefällten Salzes vor sich gehen sollte.

Gewissermassen die Umkehrung dieser Versuche gelang dadurch, dass man Kryohydrate in kaltes Wasser gab.

Man möchte erwarten, dass durch Einwirkung des Wassers auf das Kryohydrat dieses einfach als solches gelöst werde. Anstatt dessen war der Vorgang folgender.

Zunächst verwandelte sich die äusserste Schichte des Kryohydrates in durchsichtiges Eis, so dass nach einiger Zeit das noch unversehrte undurchsichtige Kryohydrat ringsum von einer Schale durchsichtigen Eises umgeben war. Diese Eisschale vergrösserte sich auf Kosten des inneren Kryohydratkernes immer mehr, von aussen nach innen vorschreitend, bis endlich das den Kern bildende Kryohydrat gänzlich verschwunden war.

Anstatt des Kryohydrates schwamm nur eine fast gleich grosse, gleichgestaltete Eismasse in der Flüssigkeit.

Diese Erscheinung wurde bei allen darauf untersuchten Kryohydraten beobachtet, so bei dem von $KClO_3$, KNO_3 und KCl. Im letzten Falle zeigte es sich noch besonders deutlich, dass das Kryohydrat eben durch das Wasser vom Salz befreit werde, indem das wegen des grösseren specifischen Gewichtes zuerst am Boden des Gefässes befindliche Stück nach einiger Zeit — nach genügender Entlastung von Salz — aufzusteigen begann und endlich auf der Flüssigkeit schwamm.

Die Ansicht festhaltend, dass die Kryohydrate Gemenge seien, glaube ich eine Erklärung dieser Erscheinungen in folgender Weise geben zu können.

Während das Salz durch das Wasser aus dem Kryohydratgemenge herausgelöst wird, vermag sich das Eis (der zweite Bestandtheil des Kryohydrates) noch zu erhalten, sowohl vermöge seiner grossen Schmelzwärme, als auch wegen der immerhin tiefen Temperatur (—10° bis —12° C.), mit der das Kryohydrat in das

Wasser gegeben wurde. Auch die bei Lösung des Salzes stattfindende Wärmeentziehung kann in dieser Hinsicht nur günstig einwirken.

Wir betrachten also diese Erscheinung als ein Analogon der früheren.

Nach Guthrie's Hypothese dürfte eine so einfache Erklärung nicht möglich sein.

Weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung der uns vorliegenden Frage liessen sich von calorimetrischen Untersuchungen erwarten, wie sich aus folgender Überlegung ergibt.

Gesetzt, es werde eine bestimmte Menge eines Kryohydrates von bestimmter Temperatur in einer gegebenen Wassermenge gelöst und der hiebei erfolgende Temperaturabstieg beobachtet; — und ein zweites Mal löse man eine der früher verwendeten Kryohydratmenge entsprechende Quantität von Eis und Salz von derselben Anfangstemperatur in derselben Wassermenge — so muss jetzt offenbar, falls das Kryohydrat nur ein Gemenge von Salz und Eis ist, eine gleich grosse Temperaturerniedrigung beobachtet werden, wie vorher bei Lösung des Kryohydrates.

Denn dann sind ja die Ursachen, welche einen Temperaturabstieg erzeugen, in beiden Fällen dieselben, indem beiderseits gleiche Mengen Eises zu schmelzen und gleiche Mengen Salzes zu lösen sind.

Ist aber das Kryohydrat eine chemische Verbindung, so sind die Verhältnisse in beiden Fällen ganz andere, die Ursachen einer Wärmeabsorption beiderseits ganz verschiedene.

Auf der einen Seite ist nach entsprechender Temperaturerhöhung das Kryohydrat zu schmelzen und die entstehende Salzlösung mit der genommenen Wassermenge zu mischen.

Auf der anderen Seite ist erstlich das Eis bis zu seinem Schmelzpunkte zu erwärmen und dasselbe zu schmelzen, ferner das Salz zu lösen und die entsprechende Mischung herzustellen. Das Endproduct wird auch hier beiderseits dasselbe sein, — eine verdünnte Salzlösung von demselben Salzgehalte.

Da wir aber von ausdrücklich als verschieden angenommenen Anfangsproducten ausgegangen, einer chemischen Verbindung und den getrennten Bestandtheilen derselben, so müssen zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme, verschiedene Temperatur-

änderungen in dem einen und anderen Falle beobachtet werden. Jede chemische Verbindung repräsentirt ja gegenüber ihren Bestandtheilen ein Plus oder Minus von Energie, was bei unseren Versuchen eben durch eine Verschiedenheit der Wärmeabsorption zum Ausdrucke gelangen müsste.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Zwei halbcylindrische Gefässe aus Messingblech von möglichst gleichem Gewichte, deren jedes durch eine Querwand in zwei Abtheilungen getheilt war, dienten dazu, um einerseits die Kryohydratlösung, andererseits Salz und Wasser (getrennt) aufzunehmen. An jedem Gefässe war als Stiel ein Messingdraht befestiget, der oben zu einem Häckchen umgebogen war.

Diese Gefässe passten, in geeigneter Weise zusammengestellt, in ein cylindrisches Gefäss aus Weissblech, das durch einen überschiebbaren Deckel geschlossen werden konnte.

Hatte man nun die Messinggefässe gefüllt — das eine mit Kryohydratlösung, das andere mit entsprechenden Mengen von Salz und Wasser — und sie in das Weissblechgefäss gegeben, so wurde dasselbe in einem geeigneten Gefässe vollständig mit Kältemischung von constanter Temperatur umgeben und vier bis fünf Stunden lang der Einwirkung derselben überlassen.

Man war dann wohl zur Annahme berechtiget, dass dadurch der Inhalt beider Messinggefässe auf dieselbe Temperatur abgekühlt worden sei.

Bei den Versuchen mit KNO_3, $KClO_3$, K_2SO_4 wurde die Kältemischung aus drei Theilen Schnee und einem Theile Kochsalz bereitet, wodurch die Temperatur ziemlich constant auf —21° C. erhalten blieb.

Bei NaCl wurde eine Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee verwendet.

Die Einrichtung des Apparates zur Ausführung der calorimetrischen Versuche war ganz analog derjenigen, die Professor Pfaundler bei seinem Stromcalorimeter getroffen.

Die verwendeten Calorimetergefässe sammt Rührer hatten je den Wasserwerth 6·06.

Die Beobachtung der Temperatur geschah an zwei gleichen unter einander verglichenen Thermometern von Geisler, die in $^1/_{10}$ Grade getheilt waren.

An jedem Träger der Rührer war ein Häckchen zum Einhängen der halbcylindrischen Messinggefässe angebracht, so dass sie mit den Rührern gleichzeitig auf- und abbewegt werden konnten.

Bei Ausführung der Versuche wurden beide Calorimeter mit gleichen Wassermengen gefüllt und unter fortwährendem Umrühren jede halbe Minute (nach dem Schlage einer Signaluhr) die Temperatur abwechselnd an dem einen und anderen Thermometer abgelesen, bis sich eine constante Änderung derselben herausstellte.

Sodann wurde rasch das Weissblechgefäss aus der in bequeme Nähe gestellten Kältemischung herausgezogen, der Deckel abgehoben, die Messinggefässe mit Kryohydrat, respective Salz und Eis herausgenommen und in die Calorimeter eingeführt, indem man sie an den erwähnten Häckchen aufhing. Nun wurde wieder die regelmässige Beobachtung der Temperatur aufgenommen und so lange fortgesetzt, bis die Änderung derselben beiderseits constant wurde.

Die erfolgte Temperaturerniedrigung wurde nach der von Professor Pfaundler beschriebenen Methode Regnault's berechnet.

Die Dauer eines Versuches betrug in der Regel eine halbe Stunde.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

I. Versuch mit KNO_3.

Verwendete Salzmenge	2·9375 Grm.
Wasser	23·3502 „
Kryohydratlösung	26·2877 Grm.
Gewicht des Calorimeterwassers	500 Grm.
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates	5·75° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile	5·45° C.

Dabei blieb ungefähr die Hälfte des Salzes ungelöst, also etwa 1·4 Grm.

Um die Temperaturerniedrigung berechnen zu können, die durch dessen Lösung erfolgt wäre, wurde ein eigener Versuch gemacht, der ergab, dass bei der angewandten Wassermenge

durch Lösung von 1 Grm. KNO_3 eine Temperaturerniedrigung von 0·18° C. erfolge.

Also ist der bei den getrennten Bestandtheilen beobachtete Temperaturabstieg um 0·25° C. zu corrigiren.

Corrigirter Abstieg daher	5·70° C.
Also Differenz zwischen beiden Temperaturabstiegen	0·05° C.

II. Versuch mit KNO_3.

Salzmenge	3·6465 Grm.
Wasser	28·9868 „
Kryohydrat	32·6333 Grm.
Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters	506·06
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates	6·37° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile	6·06° C.

Es blieben 1·75 Grm. Salz ungelöst. Dem entspricht ein Temperaturabstieg von 0·32° C.

Corrigirter Temperaturabstieg	6·38° C.
Differenz	0·01° C.

III. Versuch mit KNO_3.

Es wurden genommen:

3·2709 Grm. Salz
26·0770 „ Wasser,
29·3479 Grm. Kryohydratlösung.

Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters	536·06
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates	5·59° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile	5·56
Differenz	0·03° C.

Alles Salz wurde gelöst, was dadurch erreicht wurde, dass ich den Boden der zur Aufnahme des Salzes dienenden Gefässabtheilung siebartig durchlöcherte und mit Filtrirpapier bedeckte. Es wurde dadurch eine freiere Circulation des Wassers in dem Salzgefässe ermöglicht.

IV. Versuch mit KNO_3.

3·7129 Grm. Salz
29·5128 „ Wasser
33·2257 Grm. Kryohydratlösung.

Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters . . . . . 536·06
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . 6·26° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 6·29
Differenz . . . . 0·03° C.

I. Versuch mit NaCl.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . . 3·81° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 3·73
Differenz . . . . 0·08° C.

II. Versuch mit NaCl.

6·4551 Grm. Salz
20·8560 „ Wasser
27·3111 Grm. Kryohydratlösung.

Gesammtwasserwerth jedes Calorimeters bei diesem und den folgenden Versuchen derselbe wie beim vorhergehenden Versuche.
Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . . 4·79° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 4·65° C.

Es blieben 3·59 Grm. Salz ungelöst. Ein Versuch ergab, dass unter den hier bestehenden Verhältnissen bei Lösung von 4·316 Grm. NaCl eine Temperaturerniedrigung von 0·19° C. erfolge, also entspricht der Lösung von 1 Grm. Salz ein Temperaturabstieg von 0·044° C.

Die Correction wegen der ungelösten 3·59 Grm. NaCl beträgt daher . . . . . 0·16° C.
Corrigirter Abstieg auf Seite der getrennten Bestandtheile . . . . . 4·81° C.
Differenz . . . . 0·02° C.

III. Versuch mit NaCl.

5·1089 Grm. Salz
16·5070 „ Wasser
21·6159 Grm. Kryohydratlösung.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . . 3·81° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 3·82
Differenz . . . . . 0·01° C.

Die Lösung des Salzes geschah vollständig.

I. Versuch mit $KClO_3$.

0·9482 Grm. Salz
30·9303 „ Wasser
31·8785 Grm. Kryohydratlösung.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . . 6·15° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 6·14
Differenz . . . . . 0·01° C.

II. Versuch mit $KClO_3$.

0·9063 Grm. Salz
29·5635 „ Wasser
30·4698 Grm. Kryohydratlösung

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . 5·94° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 5·98
Differenz . . . . . 0·04° C.

Es wurde auch ein Versuch mit K_2SO_4 gemacht, wobei:

2·3470 Grm. Salz
27·7270 „ Wasser
30·0740 Grm. Kryohydratlösung.

genommen wurden.

Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates . . . . 5·68° C.
„ „ „ der getrennten Bestandtheile . . . . . 5·70
Differenz . . . . . 0·02° C.

Zur besseren Übersicht der erhaltenen Resultate diene folgende Tabelle:

Name der Salze		KNO_3				NaCl			$KClO_3$		K_2SO_4
		I	II	III	IV	I	II	III	I	II	
Temperaturabstieg bei den	Kryohydraten	5·75	6·37	5·59	6·26	3·81	4·79	3·81	6·15	5·94	5·68
	getrennten Bestandtheilen	5·70	6·38	5·56	6·29	3·73	4·81	3·82	6·14	5·98	5·70
Differenz		+0·05	−0·01	+0·03	−0·03	+0·08	−0·02	−0·01	+0·01	−0·04	−0·02

Die Differenz wurde als negativ bezeichnet, wenn der Temperaturabstieg auf Seite des Kryohydrates kleiner war.

Es bedarf wohl keiner weiteren Untersuchung über die dieser Methode anhaftenden Fehlerquellen, um die Behauptung zu rechtfertigen, dass die beobachteten Differenzen die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler nicht überschreiten.

36 Es verhalten sich also in calorimetrischer Hinsicht der Kryohydrate so wie mechanische Gemenge aus Salz und Eis, was nach Guthrie's Hypothese im Allgemeinen nicht der Fall sein kann.

Von Wichtigkeit schien auch eine Untersuchuug der Kryohydrate bezüglich ihrer specifischen Gewichte.

Ist nämlich das Kryohydrat ein mechanisches Gemenge, so muss sein Volumen gleich sein der Summe der Volume seiner Bestandtheile, und daher sich dessen specifisches Gewicht (s) nach der Formel berechnen lassen:

$$s = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{s_1} + \frac{p_2}{s_2}},$$

wenn $p_1 : p_2$ das Gewichtsverhältniss ist, indem die zwei Bestandtheile in dem Kryohydrat vorhanden sind, und s_1 und s_2 ihre specifischen Gewichte bedeuten.

Ist aber das Kryohydrat eine chemische Verbindung, so wird im Allgemeinen dessen specifisches Gewicht (respective Volumen) nicht mit demjenigen übereinstimmen, das sich nach der angegebenen Formel berechnet, da ja das Volumen einer chemischen Verbindung in der Regel nicht gleich der Summe der Volumina ihrer Bestandtheile ist.

Die diesbezüglichen Untersuchungen können auf zweierlei Weise stattfinden.

Entweder untersucht man, ob eine Volumsänderung eintritt, wenn man aus entsprechenden Mengen von Eis und Salz das Kryohydrat sich bilden lässt; — oder man bestimmt direct die Dichte des Kryohydrates, um zu sehen, ob sie mit der nach obiger Formel berechneten übereinstimmt.

Die Untersuchungen nach ersterem Principe wurden nach zwei Methoden vorgenommen.

Nach der ersten Methode wurde eine gewogene Wassermenge in einer Glaskugel mit ziemlich enger Ansatzröhre zum Gefrieren gebracht, dann die der Zusammensetzung des Kryohydrates entsprechende Salzmenge dazugegeben, die ganze Kugel und ein grosser Theil der Röhre mit einer Mischung von Petroleum und etwas Schwefelkohlenstoff gefüllt und in Kältemischung von constanter Temperatur gestellt. Nach drei bis vier Stunden, nachdem man sich überzeugt, dass eine Änderung des Niveau's der Flüssigkeit nicht mehr stattfinde, wurde dasselbe auf geeignete Weise auf eine an der Glasröhre angebrachte Marke eingestellt, die

Kugel aus der Kältemischung entfernt, das Eis zum Schmelzen und das Salz zum Lösen gebracht. Es wurde hiebei die dem Kryohydrat entsprechende Lösung gebildet.

Darauf wurde die Kugel wieder mit Kältemischung umgeben, die auf ganz gleiche Weise, wie die früher verwendete, bereitet wurde.

Die Salzlösung erstarrte zu Kryohydrat und nach entsprechender Zeit nahm das Niveau der Flüssigkeit wieder eine constante Lage ein. War durch Bildung des Kryohydrates eine Volumsänderung nicht eingetreten, so muss sich jetzt das Niveau wieder auf die Marke einstellen.

Nach dieser Methode wurden Versuche mit KNO_3 und $KClO_3$ gemacht.

Bei Ausführung dieser Versuche ergaben sich mehrfache Schwierigkeiten und Fehlerquellen.

Zunächst bedurfte es der äussersten Vorsicht bei der Abkühlung, um das Zerspringen der Glaskugel in Folge der grossen Volumsvergrösserung bei Bildung des Eises und des Kryohydrates zu verhindern. Dann war es unmöglich, Schwankungen im Betrage von $^1/_2°$ C. in der Temperatur der Kältemischungen zu vermeiden. Auch wurde das Petroleum trotz des beigemengten Schwefelkohlenstoffes dickflüssig. Eine zu grosse Menge Schwefelkohlenstoff beizumischen, schien nicht räthlich, um die Empfindlichkeit der Flüssigkeit gegen Temperaturänderungen nicht zu steigern.

Eine Hauptfehlerquelle bestand endlich darin, dass unvermeidlich Luft zugleich mit dem Salze eingeführt wurde, die dann theilweise bei der Lösung entwich.

Bei einem Versuche mit $KClO_3$ befand sich das Niveau der Flüssigkeit nach Bildung des Kryohydrates um 5 Mm. ober der Marke, was einer Volumszunahme von ungefähr 0·094 CC. entspricht.

Das Volum der angewandten Eis- und Salzmengen berechnete sich zu 20·383 CC. Also beträgt die beobachtete Ausdehnung 0·46%. Übrigens war die Temperatur der Kältemischung bei Bildung des Kryohydrates um 0·3° C. höher.

Mit KNO_3 wurden zwei Versuche gemacht.

Bei dem ersten Versuche mit KNO_3 war nach Bildung des Kryohydrates der Stand der Flüssigkeit um 4 Mm. tiefer, entsprechend einer Volumsabnahme von 0·075 CC.

Das Volum von Salz und Eis betrug 17·14 CC. (ungefähr); also wurde eine Volumsverminderung von 0·44% beobachtet.

Bei dem zweiten Versuche mit KNO_3 stellte sich das Niveau der Flüssigkeit 2·5 Mm. tiefer ein, was einer Volumsverminderung von 0·047 CC. entspricht.

Das Gesammtvolum von Salz und Eis berechnete sich zu circa 20·83 CC.; es beträgt daher die beobachtete Volumsabnahme 0·23%.

Wenn auch die beobachteten Volumsänderungen nicht bedeutend sind, und sich wohl der Fehlerhaftigkeit der Methode zuschreiben lassen, so schien es mir doch nicht erlaubt, eine Constanz des Volumens als Ergebniss dieser Versuche zu behaupten. Keinesfalls aber kann bei Bildung des Kryohydrates von KNO_3 und $KClO_3$ eine bedeutende Volumsänderung stattfinden; die Dichte des Kryohydrates kann sich nicht viel von der aus den Dichten seiner Bestandtheile berechneten unterscheiden.

Ich hoffte nun vielleicht durch Auftriebsbestimmungen mit der hydrostatischen Wage verlässlichere Resultate zu erhalten.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

An dem einen Wagebalken einer feinen Wage konnte ein Bechergläschen in geeigneter Weise aufgehängt werden.

In dem Bechergläschen liess ich eine gewogene Wassermenge gefrieren und gab die der Kryohydratzusammensetzung entsprechende Menge Salzes dazu. Darauf hängte ich das Bechergläschen an dem Wagebalken auf, tauchte es ganz in Terpentinöl, das ich durch Umgeben mit Kältemischung auf eine genügend tiefe, möglichst constante Temperatur abzukühlen versuchte, und stellte die Wage ins Gleichgewicht.

Dann bewirkte ich die Bildung des Kryohydrates und wog neuerdings in derselben Flüssigkeit.

War die Temperatur des Terpentinöls und des Inhaltes des Bechergläschens in beiden Fällen dieselbe, so musste nun das Gleichgewicht der Wage bei derselben Belastung stattfinden, wenn das Kryohydrat dasselbe Volum besitzt, wie seine Bestandtheile.

Diese Methode zeigte sich noch unverlässlicher und ungenauer als die frühere, und zwar besonders desshalb, weil die Wägungen zu sehr durch Temperaturschwankungen beeinflusst wurden.

Es war nämlich nicht möglich, bei Wägung der getrennten Bestandtheile und der des Kryohydrates genau dieselbe Temperatur des Terpentinöls herzustellen, noch auch in der ganzen Flüssigkeit eine gleichmässige Temperatur zu erreichen.

Es zeigte sich, dass die Temperatur der oberen Schichten gegen die der unteren mitunter um 1° C. differirte.

Versuch mit $KClO_3$.

Belastung bei Wägung der getrennten Bestandtheile in Terpentinöl . . . . . 60·54 Grm.
Temperatur des Terpentinöls . . . . . —13° C.
Belastung bei Wägung des Kryohydrates . . . . . 60·38 Grm.
Temperatur . . . . . —17·5° C.
Eine zweite Wägung bei —12° C. ergab . . . . . 60·57 Grm.
Durch Interpolation ergibt sich als Belastung bei Wägung des Kryohydrates bei —13° C. . . . 60·53 Grm.
Also eine Differenz der Auftriebe von . . . . . 0·01 „

Es wurden ferner zwei Versuche mit KCl ausgeführt.

I. Versuch.

Belastung bei Wägung der getrennten Bestandtheile in Terpentinöl:

Temperatur —17·5° C., 69·85 Grm.

Belastung bei Wägung des Kryohydrates:

Temperatur . . . . . —16·0° C., 70·32 Grm.
„ . . . . . —11·0° C., 70·65 „
Daher bei Temperatur —17·5° C., 70·25 „
Differenz der Auftriebe . . . 0·40 Grm.

II. Versuch.

Belastung bei getrennten Bestandtheilen:

Temperatur —16·5° C., 64·38 Grm.

Belastung bei Kryohydrat:

Temperatur —16·5 C., 64·74 Grm.
Differenz . . . . . 0·36 „

Wenn auch die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben können, so scheint mir doch daraus mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass das Volumen des Kryohydrates von KCl kleiner ist als das Gesammtvolumen seiner Bestandtheile.

Die bisherigen Methoden gewährten den Vortheil, dass man dabei von der Kenntniss der specifischen Gewichte der Bestandtheile ganz unabhängig war und ferner davon, ob sich das Kryohydrat rein bildete.

Bei den directen Bestimmungen der specifischen Gewichte der Kryohydrate war hingegen eine reine Bildung derselben erforderlich. Ferner bedurfte man, um die specifischen Gewichte nach der früher angegebenen Formel berechnen zu können, der genauen Kenntniss der specifischen Gewichte der betreffenden Salze und des Eises.

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte der Kryohydrate geschah in der Weise, dass man eine Flüssigkeit herstellte, in der das Kryohydrat gerade schwebte. Dann hatten natürlich Flüssigkeit und Kryohydrat dieselbe Dichte, die durch eine aräometrische Bestimmung ermittelt wurde.

Die Flüssigkeit wurde aus Petroleum und Schwefelkohlenstoff hergestellt; sie wurde beim Versuche natürlich unter die Temperatur des Verflüssigungspunktes des zu untersuchenden Kryohydrates abgekühlt.

Die Genauigkeit der nach dieser Methode gemachten Bestimmungen kann natürlich nicht besonders gross sein.

Die angewandten Aräometer gaben direct halbe Einheiten der zweiten Decimale, so dass es nicht möglich war, die dritte Decimale genau zu bestimmen.

Die Flüssigkeit ändert während der aräometrischen Messung ihre Temperatur, also ihre Dichte.

Die Dichte des Kryohydrates wird in der Regel von der der Flüssigkeit ein wenig abweichen.

Endlich enthält das Kryohydrat Luft mechanisch eingeschlossen und bildet sich möglicherweise nicht ganz rein.

Bei Berechnung des specifischen Gewichtes nach der früher gegebenen Formel war ich auf die in Hofmann s Tabelle

angegebenen Zahlen für die Dichten der Salze angewiesen, über deren Verlässlichkeit nichts bekannt ist.

Für das specifische Gewicht des Eises bei 0° C. endlich lagen drei verschiedene Bestimmungen vor, nämlich:

0·908 nach Kopp
0·918 „ Brunner,
0·9167 „ Bunsen.

Brunner bestimmte den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Eises für 1° C. zu 0·0000375; wonach der cubische Ausdehnungscoëfficient sich zu

$$0 \cdot 0001125$$

berechnet.

Meinen Berechnungen legte ich den Werth von Bunsen zu Grunde.

Nach dieser Methode ergab sich für das specifische Gewicht des Kryohydrates von NaCl

$s = 1 \cdot 102$, Temperatur der Flüssigkeit —25° C.

Specifisches Gewicht von NaCl . . . . . $s_1 = 2 \cdot 16$,
„ „ des Eises bei —25° C. . . . . $s_2 = 0 \cdot 919$.

Das Kryohydrat besteht aus 30·952 Theilen NaCl
und 100 „ Eis;
daher berechnetes specifisches Gewicht . . . . . $s' = 1 \cdot 064$.

Das specifische Gewicht des Kryohydrates von NaCl ist also entschieden grösser, als es sich unter der Annahme berechnet, dass dasselbe ein Gemenge von Salz und Eis sei. Dasselbe zeigte sich auch bei dem Kryohydrate von KCl.

Nun ist aber bekannt, dass NaCl ein intermediäres Hydrat bildet, das sich aus einer bei 0° C. gesättigten Lösung durch Abkühlen auf —5° C. sehr leicht darstellen lässt.

Auf gleiche Weise gelang es mir auch bei KCl die Bildung eines intermediären Hydrates nachzuweisen.

Wie schon erwähnt, sind die Kryohydrate jener Salze, die intermediäre Hydrate bilden, wahrscheinlich als aus Eis und diesen Hydraten bestehend aufzufassen — also gewissermassen als Kryohydrate dieser intermediären Hydrate.

Durch diese Annahme wird auch der Widerspruch beseitiget, der durch die Abweichung der beobachteten von den berechneten specifischen Gewichten der Kryohydrate von NaCl und KCl gegen die Ansicht sich zu ergeben scheint, dass die Kryohydrate Gemenge seien.

Für das specifische Gewicht des Kryohydrates von KNO_3 ergab sich:

$s = 0 \cdot 975$, Temperatur der Flüssigkeit —5° C.

Dasselbe besteht aus 12·581 Theilen KNO_3
und 100 „ Eis.

Specifisches Gewicht des Salzes . . . . . $c_1 = 2 \cdot 087$,
„ „ „ Eises bei —5° C. . . $c_2 = 0 \cdot 917$.

Berechnetes specifisches Gewicht . . . . . $s' = 0 \cdot 978$.

Das specifische Gewicht des Kryohydrates von $KClO_3$ wurde bestimmt zu

$s = 0 \cdot 932$, Temperatur der Flüssigkeit —6° C.

Dasselbe besteht aus 3·0656 Theilen $KClO_3$
und 100 „ Eis.

Specifisches Gewicht des Salzes . . . . . $c_1 = 2 \cdot 35$,
„ „ „ Eises bei —6° C. . . $c_2 = 0 \cdot 917$.

Berechnetes specifisches Gewicht . . . . . $s' = 0 \cdot 934$.

Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Kryohydrates von NH_4Cl ergab

$s = 0 \cdot 999$, Temperatur der Flüssigkeit —20° C.

Das Kryohydrat enthält 23·9695 Theile Salz
auf 100 „ Eis.

Specifisches Gewicht des Salzes . . . . . $c_1 = 1 \cdot 53$,
„ „ „ Eises bei 20° C. . . $c_2 = 0 \cdot 9188$.

Berechnetes specifisches Gewicht . . . . . $s' = 0 \cdot 996$.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten specifischen Gewichten bei den Kryohydraten der letzten drei Salze eine ganz gute.

Wir glauben uns zum Schlusse zur Behauptung berechtigt, dass, wenn auch die aus den angeführten Versuchen erhaltenen Resultate keinen sicheren positiven Beweis für die Richtigkeit der Annahme ergeben, dass die Kryohydrate Gemenge seien, — sie dennoch im Vereine mit den erwähnten theoretischen Erwägungen geeignet sind, dieser Annahme einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zu verleihen.

Über die sogenannte „chemische Abstossung".

Von Dr. **Ernst Lecher.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1880.)

Am 28. Jänner d. J. überreichte Herr Edmund J. Mills der Londoner Royal Society die vorläufige Mittheilung [1] über eine neue von ihm zuerst beobachtete Erscheinung, welche er so aufzufassen geneigt scheint, als wäre hier eine Art bisher noch nicht constatirter Fernwirkung zum Ausdrucke gebracht, wofür er selbst den Namen „chemische Abstossung" wählt. — Ich glaube jedoch zum Verständniss des Mills'schen Versuches keinerlei neuen Hypothese zu bedürfen, indem sich derselbe mittelst längst vorhandener Gesichtspunkte ganz leicht und ungezwungen erklären lässt. — Im Folgenden ist der Versuch einer experimentellen Bestätigung meiner Deutung geliefert.

Da Herr Mills in seiner vorläufigen Notiz keine Zahlenwerthe liefert, so gebe ich die nähere Beschreibung des eigentlichen Versuches, wie ich denselben nachgemacht habe. Zwei quadratische, etwa 1 Mm. dicke, planparallele Glasplatten, deren Seiten gleich 90 Mm. (bei einem anderen Versuche = 60 Mm.) sind, werden horizontal aufeinander gepresst, nachdem vorher der Zwischenraum mit einer Lösung von Chlorbarium ausgefüllt wurde. In der oberen Platte befinden sich in einer gegenseitigen Entfernung von 50 Mm. (25 Mm.) zwei Öffnungen, deren Durchmesser gleich 3 Mm. (0·5 Mm.) ist. Das seitwärts und aus den Löchern herausgepresste $BaCl_2$ wird behutsam weggetrocknet, so dass man also zwischen den beiden Platten eine continuirliche, sehr dünne Schichte einer $BaCl_2$-Lösung hat. Besonderes Augenmerk ist auf Vermeidung jeglicher Luftblase zu richten. Auf die

---

1 Procedings of the Royal Society. Vol. XXX. No. 200. — Übersetzt im „Naturforscher", XIII. Jahrgang. Nr. 18.

zwei Löcher der oberen Platte gibt man nun je einen Tropfen Schwefelsäure und sogleich beginnt die Reaction sich in zwei schönen Ringen auszubreiten. Die bandförmige, breite Begrenzung des Reactionsgebietes besteht nach innen aus einem ringförmigen Streifen von reizenden, gegen den Mittelpunkt zeigenden Schwerspathkrystallen; daran schliesst sich nach aussen eine grössere (2 bis 5 Mm. breite), schwach milchig aussehende Zone, begrenzt an der äussersten Peripherie von einem wasserhellen (etwa 1 Mm. breiten) Strich, welcher jedoch nur schwer wahrnehmbar ist. Dieser Strich ist es nun, welcher den Anprall der beiden gegen einander sich ausbreitenden Reactionskreise aufhält, er ist es auch, der zum Schlusse des Experimentes die beiden dann oval gewordenen Figuren als „Linie chemischer Unthätigkeit“ geradlinig trennt.

Denken wir uns nun irgend einen Moment fixirt, wo die beiden Ringe einander schon angenähert sind. Die H_2SO_4 kommt vom Mittelpunkte her und fällt das $BaCl_2$. Nun wird im Allgemeinen immer, wenn zwei Körper in eine innigere Verbindung treten, die Anordnung eine innigere werden. Die chemische Affinität als Gravitationsproblem gedacht, fallen die einzelnen Massenmittelpunkte näher gegen einander.

In unserem Falle haben wir

$$H_2SO_4 + \underbrace{BaCl_2 + nH_2O} = BaSO_4 + \underbrace{2HCl + nH_2O}.$$

In Betreff der Contraction, welche bei Lösung von $BaCl_2$ in H_2O eintritt, entnehme ich einer Arbeit P. Kremer's [1] die beiden äussersten Grenzfälle. Wenn 8·88 [35·44] Gewichtstheile dieses wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen H_2O gelöst sind, so ist 101·19 [105·51] das relative Volum der Lösung, wenn das das Volumen des lösenden H_2O gleich 100 wäre. Wenn keine Contraction stattgefunden hätte, würde ich für das Endvolum 102·38 [109·58] [2] finden, wobei das specifische Gewicht von entwässertem $BaCl_2 = 3·70$ gesetzt wird.[3] Es findet also eine Zusammenziehung von $BaCl_2$ im Verhältniss $\frac{1·19}{2·38}$, resp. $\frac{5·51}{9·58}$ statt.

[1] Pogg. Ann. XCI. 444.

[2] Pogg. Ann. XCV. 119. Anmerkung 4.

[3] Karsten, Pogg. Ann. CXXX. 82.

Wenn ich also annehme, dass oben das Molecularvolum von $BaCl_2$ durch die Lösung in H_2O auf die Hälfte contrahirt wird, wenn ich ferner annehme, dass das von nH_2O absorbirte HCl in seinem Molecularvolum für diese ungefähre Rechnung verschwindend klein wird, so erhalte ich für die Volumsveränderung bei unserem Processe

$$\left(\frac{98{\cdot}07}{1{\cdot}84}+\frac{208{\cdot}1}{3{\cdot}70}\times\frac{1}{2}\right)-\left(\frac{233{\cdot}27}{4{\cdot}4}\right)=53{\cdot}3+28{\cdot}1-53{\cdot}0=28{\cdot}4.$$

Nun ist aber die angewandte H_2SO_4 ebenfalls in Verbindung mit H_2O, also ebenfalls contrahirt, ferner wird die bei der Fällung nicht engagirte H_2SO_4 sich beim Mischen mit nH_2O zusammenziehen, diese beiden Veränderungen werden noch obige Zahl 28·4 in entgegengesetzter Richtung ein wenig verändern. Jedenfalls aber ist in diesem betrachteten Falle die Volumsverminderung evident. Ich glaube, dass eine solche in den meisten Fällen auftritt, wo chemische Reaction ohne Gasentwicklung vorkommt.

Im gegebenen Falle lässt sich diese Zusammenziehung auch experimentell in folgender Weise darthun. Ich mischte einmal eine Lösung von Chlorbarium mit einer solchen von gelbem Blutlaugensalz. Nachdem aus dieser Mischung das Barium mittelst H_2SO_4 herausgefällt, blieb sie immer noch reactiv auf Eisenchlorid, es entstand trotzdem die blaue Färbung. Wenn ich die Mischung aber zwischen die Platten gebracht hatte, und wenn der durch H_2SO_4 hervorgebrachte Ring die Öffnung im grossen Kreise umgab, dann brachte ich in dieselbe eine Lösung von Fe_2Cl_6, ohne die geringste Reaction bemerken zu können. Es waren also sämmtliche FeK_4Cn_6-Moleküle (oder die durch Einwirkung der H_2SO_4 daraus entstandenen Verbindungen, auf welche Fe_2Cl_6 noch färbend hätte wirken müssen) bereits, wie ich vermuthe, mechanisch weggeschwemmt worden. Innerhalb des eingangs erwähnten $BaSO_2$-Gürtels befindet sich also zum grössten Theile H_2SO_4, welche vom Mittelpunkte herströmt, kaum aber herdiffundirt. Dagegen ist der anlagernde milchige Gürtel durch Diffusion entstanden, indem einige H_2SO_4-Moleküle dem langsam vordringenden Hauptstrome vorausgeeilt sind. Durch ihre Vereinigung mit $BaCl_2$ entsteht wieder eine Verdichtung, also wieder ein Nachziehen des Hauptstromes, der alle $BaSO_4$-Moleküle vor

sich herschiebt, wodurch die schöne Krystallisation gerade an seinem Rande entstehen kann. Wir müssen aber auch annehmen, dass die $BaCl_2$-Moleküle dem eben besprochenen milchigen Gürtel entgegen diffundiren, so dass rings um die Figur ein schmaler Rayon entsteht, der gleichsam ein fortwährendes Durchzugsgebiet für $BaCl_2$ ist. Es werden ja überhaupt in einer stationären Lösung aus einer beliebigen Schichte soviel Moleküle eines gelösten Körpers wegdiffundiren, als gleichzeitig hinzudiffundiren. Wenn nun nach einer Seite hin die Abfuhr gestattet, hingegen die Zufuhr gesperrt wird, so muss — die anderen Verhältnisse ungeändert — eine Verminderung der in der Schichte vorhandenen Zahl von Molekülen eintreten. Es wird also jeder Reactionsring bereits aus grösserer Entfernung eine scheinbare Anziehung auf die benachbarten $BaCl_2$-Moleküle ausüben und wenn zwei solche Ringe gegen einander vordringen, wird jedem noch vor der eigentlichen Berührung die Möglichkeit genommen, weitere Niederschläge bilden zu können.

Noch überzeugender glaube ich meine Auffassungsweise durch folgende Reaction machen zu können. Zwischen den Platten sei eine concentrirte Eisenchloridlösung, welche in dieser Schichte eine schöne, gelbe Färbung besitzt, und eine Lösung von gelbem Blutlaugensalze besorge von der Öffnung her den Niederschlag. Ein prachtvoller, blauer Gürtel ist das Resultat, umgeben von einem breiten, ganz wasserhellen Streifen. Es ist also ersichtlich gemacht und zwar in nicht zu übersehender Weise, wie schon vor Eintritt der eigentlichen Reaction die umgebende Lösung fast aller Fe_2Cl_6-Moleküle beraubt ist. Bei Annäherung zweier solcher Ringe muss natürlich eine scheinbare Abstossung auftreten. Diese scheinbare Abstossung findet aber auch statt, wenn sich die Reaction dem sorgfältig gereinigten Rande der Glasplatten nähert, auch hier entsteht ein sehr feiner Streifen „mangelnder chemischer Thätigkeit“.

Wenn sich zwei solche Kreise nähern, kann der Mangel an Fe_2Cl_6 zum Theile auch von der Seite her ersetzt werden, wir hätten also, wenn die bis jetzt versuchte Erklärung richtig, die denkbar ungünstigste Form, um solche Erscheinungen zu beobachten. Um den bestmöglichsten Erfolg zu erzielen, lege ich eine kreisförmige, in der Mitte durchbohrte Platte auf eine etwas

grössere von beliebiger Begrenzung. Nun lasse ich von aussen her Fe_2Cl_6 auf das zwischen den Platten befindliche $Fe_2K_4Cn_6$ einwirken, wodurch ein blauer, sich langsam verengernder Gürtel entsteht. Doch bald ist die Bewegung kaum mehr wahrnehmbar und besonders, wenn aus der mittleren Öffnung jede Spur FeK_4Cn_6 weggeputzt wurde, gelingt es manchmal, gerade um das mittlere Loch einen kleinen weissen Fleck zu erhalten. Dann übt aber Fe_2Cl_6 in letzteres gebracht, keinerlei Wirkung aus. Gebe ich aber statt Fe_2Cl_6 einen Tropfen FeK_4Cn_6 in die mittlere Öffnung, so schreitet nach einiger Zeit die Reaction wieder weiter, ohne den geringsten Raum chemischer Unthätigkeit übrig zu lassen.

Selbstverständlich können, wie schon Mills bemerkt,[1] die verschiedensten Reagentien verwendet werden. Nur wenn heftige Gasentwicklung stattfindet, werden die Erscheinungen zu unregelmässig. Besonders schön ist Fe_2Cl_6 und FeK_4Cn_6, leider wird aber kein lang andauernder Endzustand erreicht, indem das entstehende Ferrocyaneisen gar bald über die ganze Fläche diffundirt. In dieser Richtung ist $BaCl_2$ und H_2SO_4 vorzuziehen, doch sind da die betreffenden Reactionen sehr zart und bedeutend schwieriger zu beobachten.

In Folge vorstehender Versuche glaube ich die Überzeugung hegen zu müssen, dass die von Herrn Mills bis jetzt geschilderten Erscheinungen zu ihrer Erklärung keinerlei neuen Hypothese über Fernwirkung u. dgl. bedürfen.

Wien. Physikalisches Institut.

---

[1] Ich versuchte auch die Ausbreitung von Fe_2Cl_6 in $(NH_4)HS$ unter Einwirkung eines Elektromagneten. Das Resultat ist ein negatives, indem keinerlei Ablenkung der Ausbreitungsfigur gesehen wurde. Doch glaube ich, dass bedeutendere magnetische Kräfte dies sicher bewirken würden.

Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$.

Von A. Bauer und M. Gröger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1880.)

H. Gal und J. Gay-Lussac[1] haben schon vor mehreren Jahren versucht, die Korksäure zum Ausgangspunkt für die Synthese von Oxysäuren zu wählen und befolgten hiebei, im Allgemeinen den Weg, der von Kekulé[2] mit so grossem Erfolge zur Bereitung der Äpfelsäure und Weinsäure aus Bernsteinsäure, eingeschlagen wurde.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Korksäure durch Einführung der Cyangruppe und darauf folgenden Behandlung mit Kalilösung in eine dreibasische, der Tricarballylsäure homologe Säure überzuführen. Die Korksäure wurde zu dem Behufe durch Oxydation der käuflichen Ölsäure mittelst Salpetersäure dargestellt und nach der Methode von Arppe[3] sorgfältig gereinigt. Die Versuche, dieselbe in das Mono- und Dibromsubstitutionsproduct überzuführen, liessen jedoch alsbald Schwierigkeiten erkennen, die auch von den eingangs genannten Forschern angedeutet wurden und darin bestehen, dass beim Erhitzen der das Gemisch von Brom und Säure enthaltenen zugeschmolzenen Röhren auf 170° C., welche Temperatur nothwendig ist, um die Reaction einzuleiten, diese so plötzlich erfolgt, dass durch Zertrümmern eine grosse Anzahl von Röhren, diese Methode quantitativ ganz ungenügende Resultate liefert.

Wir versuchten daher die Darstellung des Mono-Chlorsubstitutionsproductes und erreichten dieses Ziel, indem wir durch

---

[1] Annalen der Chemie. Bd. 155, p. 248.

[2] Annalen der Chemie. Suppl.-Bd. I.

[3] Chemische Centralblatt. Jahrg. 1865, pag. 209.

geschmolzene Korksäure eine zur Bildung des Chlorproductes unzureichende Menge von Chlorgas leiteten, um die Entstehung höherer Chlorderivate zu hindern. Das unter starker Salzsäureausscheidung entstandene Product wurde mit einer zu völliger Lösung unzureichenden Menge von Äther behandelt und lieferte einen nur 3% Chlor haltenden Rückstand. Durch wiederholte Behandlung des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Abdampf-Rückstandes mit, zur vollständigen Lösung ungenügenden Äthermengen, resultirte schliesslich eine ätherische Lösung, welche ein von Korksäure (die in Äther schwieriger löslich ist), nahezu freies Product lieferte, welches auf Grund der vorgenommenen Analyse, als Monochlorkorksäure betrachtet wurde und nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure, in Vacuum, eine syrupartige Flüssigkeit darstellte, die noch eine kleine Menge von Korksäure abschied.

Die Monochlorkorksäure, welche in Äther sehr leicht und in Wasser viel leichter löslich ist als Korksäure, wurde durch sechs Stunden am Rückflusskühler mit einer Cyankaliumlösung und später noch 10 Stunden mit Kalilösung behandelt, wobei starke Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhielt man einen braungefärbten Krystallbrei, welcher vorerst mit Wasser behandelt wurde, um einen schwerer löslichen Theil, welcher wahrscheinlich unveränderte Korksäure war, zu entfernen und die wässerige Lösung mit Blutkohle gekocht, in neutrales Ammonsalz verwandelt, dieses in Bleisalz übergeführt und hieraus mittelst Schwefelwasserstoff, eine in schön glänzenden Kryställchen erschienene Säure abgeschieden, welche, der Analyse unterworfen, folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff.....	49·98	49·54
Wasserstoff	7·12	6·42
Sauerstoff.....	—	44·04
		100·00

Diese Zahlen stimmen nahe mit jenen für die Formel

$$C_6H_{11}(COOH)_3$$

berechnet überein und finden eine weitere Bestätigung in dem Resultate der Analyse des neutralen Silbersalzes, welches durch Fällung des neutralen Ammonsalzes mittelst Silbernitrat, als weisser voluminöser und ziemlich beständiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff.....	19·62	C_9 =	20·03
Wasserstoff	2·28	H_{11} =	2·04
Silber.....	59·32	Ag_3 =	60·11
Sauerstoff	—	O_1 =	67·82
			100·00

Die Entstehung der in Rede stehenden Säure aus der Korksäure lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

Korksäure — Monochlorkorksäure

I. $C_6H_{12}(COOH)_2 + Cl_2 = C_6H_{11}Cl(COOH)_2 + HCl$

Monochlorkorksäure — Monocyankorksäure

II. $C_6H_{11}Cl(COOH)_2 + K.CN = C_6H_{11}.CN.(COOH)_2 + KCl$

Monocyankorksäure — Kaliumsalz der neuen Säure

III. $C_6H_{11}CN.(COOH)_2 + 3KHO = C_6H_{11}(COOK)_3 + H^3N + H^2O$

Diese neue Säure gehört in die Classe der dreibasischen, dreiatomigen Säuren und steht, der empirischen Formel ($C_9H_{14}O_6$) nach, zur Korksäure ($C_8H_{14}O_4$) in einer ähnlichen Beziehung, wie die Tricarballylsäure ($C_6H_8O_6$) zu den Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_8O_4$ (Brenzweinsäuren). Ihre Oxysäure wäre der Citronensäure homolog.

Wir hoffen, bald in der Lage zu sein, diese Beziehungen durch Darstellung und Studium einer grösseren Menge der neuen Säure näher zu erforschen.

Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen.

Zweite Folge.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juni 1880.)

Die neuen Versuchsreihen, welche ich angestellt um den Zusammenhang des Molekülgewichtes, beziehungsweise der molecularen Structur mit dem Refractionsvermögen zu bestimmen, bestätigen die am Ende der vorigen Arbeit[1] aufgestellten Sätze, welche folgendermassen ausgedrückt werden können.

1. Das Refractionsvermögen der Kohlenstoffverbindungen, ist sowohl von der Anzahl als auch von der Art der Lagerung der Atome abhängig.

2. Isomere Substanzen zeigen ungleiche Refractionsexponenten.

3. Der Refractionsexponent, somit auch das Refractionsäquivalent der Elemente (in ihren Verbindungen) ist variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Molekül vorhandenen Atome.

4. Bei homologen Reihen wechselt der Werth der Differenz der Brechungsexponenten und hängt derselbe von der Sättigungscapacität der Kohlenwasserstoffe ab.

Gesättigte Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} zeigen eine positive — die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} eine negative Differenz bei zunehmendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte.

Schliesslich liesse sich noch ein Satz beizufügen, den ich aber erst in den nächsten Arbeiten, in welchen die Brechungsexponenten fester Körper behandelt werden sollen, ausführlicher besprechen kann, der aber aus vorläufig angestellten

---

[1] D. Berichte d. Akad. l. J., pag. 539 u. ff.

Versuchen hervorgeht. Dass das Brechungsvermögen ein und desselben Körpers im gelösten und ungelösten Zustande also in zwei Aggregatzuständen ein verschiedenes ist, dass es somit ohne Weiteres unzulässig ist, aus Lösungen den Brechungsexponenten für den festen Aggregatzustand zu berechnen. Wenn z. B. Parabrombenzol gelöst wird und theoretisch aus der gelösten Menge der Brechungsexponent bestimmt wird, so ergibt er sich niedriger als der durch das Experiment gefundene. Zugleich gibt letzterer Weg ein Mittel in die Hand, um das Refractionsvermögen in Bezug auf die Aggregatsänderung zu bestimmen.

Der erste Satz ist leicht zu beweisen, und habe ich in vorliegender Arbeit hauptsächlich auch den Beweis vor Augen gehabt — der zweite fliesst dann unmittelbar aus dem ersten. Wie ich schon früher bemerkt, hat ja auch Gladstone und Dale beobachtet, dass das Refractionsvermögen sich nicht einfach aus den von Landolt für die Fettsäuren- und die Paraffinverbindungen gefundenen Constanten ableiten lässt, sondern dass das Refractionsvermögen z. B. der Benzolderivate der Olefine sich praktisch niedriger zeigt, dass also mit Beibehaltung der Landolt'schen Werthe des Refractionsäquivalente (für C = 5, H = 1·3, O = 3 u. s. w. oder die genauer corrigirten Zahlen) eine Gleichung resultirt, die den wahren Exponenten nur dann angibt, wenn zu dem Berechneten eine Constante addirt wird. — Ich bemerke dass auch Brühl[1] in einer ausführlichen Arbeit einer ähnlichen Ansicht ist und namentlich den Refractionscoëfficienten von der Bindung der Nebenstoffatome abhängig denkt. Er kommt, da er von den Landolt'schen Constanten (resp. der von ihm corrigirten) ausgeht, zur Gleichung $M = R + nK$. Er hat aber Isomere nicht in Betracht gezogen; da nun zweifellos, wie ich noch in der Arbeit öfters nachzuweisen Gelegenheit haben werde, Isomere, selbst diejenigen, deren Bindung gleich ist, (wie Propylalkohol und Isopropylalkohol, Buttersäure und Isobuttersäure u. m. a., die doch unbestritten einfache Bindung besitzen) ungleiche Refractionsexponenten, somit auch ein ungleiches Refractionsäquivalent benützen (bez. Mol. Brechungsvermögen), so ist ersichtlich, dass die Bindung keine wesentliche Rolle spielt.

[1] Liebig's Annalen der Chemie. Band 200, Heft 1 und 2.

Ich bemerke übrigens, dass die Bindung sehr häufig doch nur angenommen ist und mitunter willkürlich gebraucht wird und desshalb auf eine so problematische Eigenschaft nicht gebaut werden darf. Ein anderes ist es mit der Sättigung. Und desshalb habe ich vorläufig den Ausdruck Bindung umgangen, weil man sich leicht durch angenommene Bindungen hinreissen lässt, etwas in die Resultate zu legen, was auch eine andere Interpretation zulässt. Ich werde wohl noch später Gelegenheit haben, eben auf die sogenannte Bindung einzugehen. Vorläufig möge das Gesagte genügen und erhellt ja aus obiger Thatsache, dass auch Körper von gleicher Bindung und gleicher Atomenzahl ungleiche Brechungsexponenten besitzen können.[1]

Da die Dichten nicht in demselben Maasse genau wie der Brechungexponent ab- und zunehmen, so habe ich noch speciell für Benzol aus Benzöes:-Calcium die Dichtebestimmungen ausgeführt und bin jetzt im Stande genaue Werthe anzuführen.

t.		Dichten
15°C.	=	0·8872
17°	=	0·8840
18°	=	0·8823
20°	=	0·8789
23°	=	0·8740
25°	=	0·8707
28°	=	0·8651
30°	=	0·8615

Für den Temperatursintervall 15°—18° ist die Differenz 0·00163 pro je 1°C.

Für den Temperatursintervall 18°—20° ist dieselbe jedoch 0·0017.

Für die Grade von 20—25 ergibt sie sich zu 0·00165 — von 25 bis 30°C. zu 0·00184. Die Differenz steigt also mit zunehmender Temperatur.

---

1 Übrigens hat Brühl auch ausser dem Namen Bindung noch in Parenthese gesättigt oder ungesättigt beigefügt, und dann fallen jedenfalls unsere Schlüsse in dem Punkte zusammen.

Und desshalb wurden auch in vorliegender Arbeit Brechungsexponenten verglichen, die bei gleicher Temperatur gemessen wurden.

Aromatische Verbindungen.

Die Untersuchung der Isomerien der Benzolgruppe bildet den schwierigsten Theil der Erforschung der Structur organischer Verbindungen; die Schwierigkeiten, die sich dem Forscher entgegenstellen, sind einmal bedingt durch die Menge der möglichen Isomerien (das dritte Glied zeigt 4, das vierte 8 u. s. w.) und durch die Verschiedenartigkeit derselben.

Wir müssen genau unterscheiden, ob die Isomerie eine eigentliche oder wie wir auch sagen, interne ist (bedingt durch die Methylgruppen) oder ob sie eine externe ist (bedingt durch die Seitenketten). — In der Seitenkette kann aber sowohl eine Metamerie als Isomerie herschen. Das Mesitylen (3), Methyläthylbenzol (3) und Propylbenzol sind ein Beispiel dafür, das Propylbenzol ist doch nur metamer mit Methyläthylbenzol aber kann noch isomer sein mit Isopropylbenzol. Im andern Falle aber beruht die Schwierigkeit in der Zersetzung und molecularen Umlagerung der Producte.

Die Stellungsfrage wird aber noch verwickelter bei Substanzen die 3 oder 4 Seitenketten besitzen. Unsere heutige Methode, die zwar in manchen Fällen verlässlich ist, lässt uns häufig im Stich und wird mitunter sehr unsicher; sie beruht bekanntlich darauf, dass wir durch eine oft bedeutende Reihe von Metamorphosen ein Product darstellen, dessen Stellung zweifellos bekannt, oder allgemein angenommen ist. Wir schliessen dann aus der Wirkung auf die Ursache — ein im Allgemeinen richtiger Schluss, so lange wir es nur mit einer Ursache zu thun haben oder mit einigen, deren Wirkung uns bekannt sind, die somit vom Resultate eliminirt werden können; dies ist aber in der That nicht der Fall. Der Fall ist nicht nur denkbar, sondern in einigen Fällen erwiesen (z. B. bei der Umlagerung der Oxysäuren), dass während der Operation, namentlich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Einwirkung von Chromsäure etc , eine Umlagerung im Molekül selbst stattfindet. Dadurch, und ich würde sagen, nur dadurch ist es ja erklärlich, dass meist mehrere Iso-

mere auf einmal entstehen. Zum Beispiele beim Abbau der Nitroderivate des Toluols, bei der Bildung des Xylols etc. — Wann und unter welchen Umständen das eine oder andere entsteht, ist uns unbekannt oder doch in den wenigsten Fällen gekannt. Charakteristisch ist und das mag uns zukünftig als Schlüssel dienen, dass Ortho- und Parapräparate meist zugleich entstehen, seltener Meta- und Ortho-, oder Meta- und Parapräparate, dass somit die Entstehung der Metapräparate ganz andere Ursachen haben muss, wie die der anderen. Wesentlich für unsere Betrachtungen ist nur, dass auch zwei Isomere gebildet werden können und bisher immer nur der synthetische Weg unser Beweis war bei der Beurtheilung der Structur. Wenn nun, was ich jetzt nicht mehr bezweifle, bei eingehenden Studien die optische Methode die gesetzmässigen Beziehungen der Isomeren festzustellen gestattet, so überhebt sie einerseits den Chemiker der mühevollen Arbeit der Überführung der Körper in bekannte Isomere, andererseits schliesst sie die Gefahr der Umwandlung und Umlagerung aus.

Dass isomere Körper verschiedene Brechungsexponente haben ist ein Factum, welches schon lange wohl vorausgesetzt wurde, wenn es auch noch nicht präcise ausgesprochen ist. Ich habe in der vorigen Arbeit die verschiedenen Brechungsexponenten der Isomerie aus der Analogie und der Circularpolarisation angedeutet. Es liegt in der Natur unserer jetzigen Lichtlehre, dass sie eine Verschiedenheit in der Gruppirung des Äthers voraussetzt, — die Thatsache, dass ein und derselbe Krystall in verschiedenen Richtungen das Licht mit verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit durchlässt, beweist die Supposition, da ja bei gleichmässiger Ätherverthеilung zwischen den Molekülen eine ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit undenkbar wäre.

Ist nun einmal die verschiedene Vertheilung zugegeben, dann muss der Brechungsexponent, der ja das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zweier Medien ist, verschieden ausfallen. — Auch auf anderem Wege liesse sich die Deduction führen. Dass isomere Körper verschiedene Atomgruppen in sich schliessen, ist ein wohl durch das Experiment bewiesenes Axiom. Sind aber die Gruppen ungleich (also z. B. in der Masse ungleich) so üben sie verschiedene Anziehungen auf den Äther aus und wird

derselbe um die dichteren Atomgruppen herum dichter sein; somit ist aber wieder eine ungleiche Äthervertheilung zugegeben, die nothwendiger Weise zu dem Schlusse führt, dass die Brechungsexponenten isomerer Substanzen ungleich sein müssen.

Wenn ich hier vorläufig nur verhältnissmässig wenige Beobachtungen anführe, so geschieht dies aus dem Grunde, weil ich die meisten Präparate selbst dargestellt oder unter meiner Leitung darstellen liess, ferner auch desshalb, weil die Vergleichung der festen Präparate (und dahin fallen die meisten Paraverbindungen) erst später, bis die Beziehungen zwischen dem Brechungsindex der Körper im flüssigen und festen Zustande constatirt sind, geschehen kann.

Für interne und externe Isomeren ist ein Beispiel das

Chlortoluol (ortho)	$n_d = 1{\cdot}52310$	$t = 21°C.$
Benzylchlorid ...	$= 1{\cdot}53599$	
Parakresol	$= 1{\cdot}54200$	
Benzylalkohol ...	$= 1{\cdot}53875$	
Paraxylol	$n_d = 1{\cdot}49252$	$t = 18°C.$
Äthylbenzol[1] ...	$= 1{\cdot}49730$	
Mesitylen	$= 1{\cdot}49303$	
Cumol	$= 1{\cdot}50200$	

Bei den Kohlenwasserstoffen sehen wir, dass die externen Isomeren (Isomerie in der Seitenkette) einen höheren Exponenten zeigen mit Ausnahme des Parakresols, welches aber als fester Körper eigentlich nicht in Parallele zu ziehen ist aus oben angeführten Gründen. Es stimmt dies auch mit der noch später zu besprechenden Beobachtung überein, dass die Differenz in Exponenten bei Vermehrung um CH_2 am niedrigsten bei der Benzolgruppe, am höchsten bei den gesättigten Alkoholen und Säuren ist.

Auch die Isomerien im Kerne selbst zeigen verschiedene Brechungsexponenten, die aber meist nicht ohne Weiteres vergleichbar, weil erstere häufig in verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen.

---

[1] In meiner früheren Arbeit d. Berichte, l. J. pag. 550, soll es heissen Äthylbenzol statt Methylbenzol, — pag. 551 für Toluol bei 15°C. $n = 1{\cdot}4988$ statt $1{\cdot}4985$ und pag. 552 Äthylbenzol statt Äthylenbenzol.

Orthobromtoluol ..... = 1·5544
Parabromtoluol (fest) .. = 1·5665

Wie bemerkt, kann diese Art der Isomerie erst später in der nächsten Arbeit, welche den Exponenten fester Körper behandeln wird, besprochen werden. Die Differenz der Brechungsexponenten ist, wie ersichtlich, von der Stellung abhängig und kann demnach nicht im allgemeinen Refractionsvermögen für die Gruppe CH_2 angenommen werden. Die Differenzen für je 1 CH_2 in Exponenten müssen nach der Stellung variiren.

Im Benzol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich:

	21°C.	17°C.	16°C.	15°C.
C_6H_6 n_d =	1·4990	1·5030	1·5034	1·5045
C_7H_8 =	1·4934	1·4975	1·4978	1·4988
Differenz =	0·0056	0·0055	0·0056	0·0057

Auch für andere Temperaturen ergibt sich als Mittel die Differenz =0·0056, und zwar negativ für die Zunahme der Gruppe CH_2.

Die Differenz wiederholt sich bei reinen Derivaten der Orthostellung:

Brombenzol n_d =	1·5599	Nitrobenzol =	1·5527
o. Bromtoluol n_d =	1·5544	o. Nitrotoluol =	1·5471
Differenz =	0·0055		0·0056

Abweichend zeigt sich das Chlorbenzol und O. Chlortoluol, weil das letztere wohl immer Parapräparat führt, welches einen höheren Exponenten (wie ich bislang für alle ausgesprochenen Parapräparate fand) besitzt; Chlorbenzol und Chlortoluol zeigen die Differenz 0·0045—0·0048. Verschieden, aber wesentlich in der Differenz, was bei allen Amidoproducten beobachtet werden kann, sind Amidobenzol und Amidotoluol.

Doch habe ich bislang nur käufliches und von mir gereinigtes O. Toluidin untersucht. Das Amidobenzol wurde aber in meinem Laboratorium aus Krystallbenzol abgebaut.

Amidobenzol . . . . . = 1·5812
Amidotoluol . . . . . = 1·5680
0·0132

Nehmen wir die Differenz der Kohlenwasserstoffe als Mittel =0·0056, so ergibt sich als empirische Zahl, da die Gruppe 0·0056 negativ die Quote $C_n = 0{\cdot}50524$ an $H_n = (-0{\cdot}25541)$.

Das specifische Brechungsvermögen für Benzol

	21°C.	17°C.	15°C.
$C_6H_6 \frac{n-1}{d}$ =	0·568	0·569$0\overline{3}$	0·568$6\overline{}$

Das Molecularrefractionsvermögen

$$M\left(\frac{n-1}{d}\right) = \text{für Benzol} \ldots . 44{\cdot}38$$
Toluol . . . . 42·11
Differenz + 7·73

Woraus ich das Atomrefractionsvermögen des

$$C = 7{\cdot}06\overline{3} = \frac{n-1}{d} \cdot A_C$$

$$H = 0{\cdot}33\overline{3} = \frac{n-1}{d} \cdot A_H$$

der Gruppe $CH_2 = M\left(\frac{n-1}{d}\right) = 7{\cdot}729$ berechnet.

Für Orthoxylol berechnet sich theoretisch der Exponent 1·48,9 was mit dem gefundenen 1.4902 übereinstimmt.

Eine besondere Regelmässigkeit zeigen die Derivate:

Chlorbenzol	= 1·5275	O. Chlortoluol	= 1·5230
Benzol	= 1·499	Toluol	= 1·4934
Differenz	0·0285	Differenz	0·0296
Brombenzol	= 1·5599	O. Bromtoluol	= 1·5544
Benzol	= 1·4990	Toluol	= 1·4934
	0·0606		0·0610

Nitrobenzol	= 1·5527	O. Nitrotoluol	= 1·5471
Benzol	= 1·4990	Toluol	0·4934
	0·0537		0·0537

Von der mit den Toluolverbindungen parallelen Benzylreihe und den Derivaten der Seitenkettenisomerien wurden bestimmt:

Benzylchlorid.....	n_d = 1·53601	— $C_6H_5CH_2Cl$
Benzaldehyd.....	= 1·54900	C_6H_5COH
Benzalkohol.....	= 1·53875	$C_6H_5CH_2OH$
Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) .	n_{1d} = 1·57450	$C_6H_4(OH).COH$
Benzoesaures Methyl	= 1·5130	$C_7H_5O_2.CH_3$
Benzoesaures Äthyl .	= 1·5031	$C_7H_5O_2.C_2H_5$
Oxybenzoesaures Methyl	= 1·5387	$C_7H_5O_3CH_3$

Zimmtalkohol (fl.) = 1·57930 [1]
Zimmtaldehyd... = 1·62010
Quajacol ..... = 1·53702
Thymol (fest) ... = 1·56610

Differenzen zwischen Benzaldehyd und Oxybenzaldehyd ergeben sich zu

Oxybenzaldehyd 1·5745 = n_d — $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}$
Benzaldehyd... 1·5490 = n_d — C_6H_5COH } Diff. — 0

Differenz 0·0255

Oxybenzoesaures Methyl = 1·5387 — $C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOCH_3\end{matrix}$
Benzoesaures Methyl... = 1·5130 — $C_6H_5COOCH_3$ } Diff. — 0.

Differenz 0·0257

also nahezu gleich, wesshalb auch zu schliessen ist, dass dieselbe Differenz zwischen den Orthopräparaten der Oxybenzylreihe und Benzylreihe beruht — sie wird auch zwischen dem Benzylalkohol und Oxybenzalkohol (Saligenin), zwischen der Benzoësäure und

[1] Die feste Substanz konnte aus Mangel an geeigneten Krystallen nicht untersucht werden.

Oxybenzoesäure herrschen und entspricht dieselbe einem Zuwachs von —1. Atome Sauerstoff —0·026.

Die Differenzen zwischen Benzaldehyd und Benzylalkohol einerseits, zwischen Zimmtaldehyd und Zimmtalkohol erweisen sich ungleich, was aus dem Umstande erklärlich, dass die im Zimmtalkohol enthaltene Seitenkette ungesättigt ist, somit einem anderen Gesetze entspricht.

Benzaldehyd	= 1·5490	C_6H_5COH	Diff. H_2
Benzalkohol	= 1·5387	$C_6H_5CH_2OH$	
Differenz	0·0103		
Zimmtaldehyd	= 1·6201	$C_6H_5.C_2H_2COH$	Diff. H_2.
Zimmtalkohol	= 1·5793	$C_6H_5.C_2H_2CH_2OH$	
Differenz	0·0408		

Aus diesen bislang enthaltenen Beobachtungen geht hervor, dass eine gleiche Differenz in der Formel nur dann eine analoge Differenz der Brechungsexponenten involvirt, wenn die Substanzen einer Reihe von Isomerien (entweder intern oder extern) angehören, dass somit der Kohlenstoffwerth und sein Atomrefractionsvermögen variabel ist (wie auch selbstverständlich, dass der anderen Elemente) und ferner, dass bei aromatischen Verbindungen der Refractionsexponent zunimmt, wenn die Summe der Wasserstoffatome abnimmt.

Eine genauere Präcisirung der Gesetze kann erst dann erfolgen, wenn auch die festen Präparate, namentlich der Bihydroxylderivate und Oxysäuren des Benzols genauer untersucht sind und behalte ich mir vor, in einer nächsten Arbeit die Resultate über die Ortho-, Para- und Metastellung der Seitenkette und ihren Einfluss auf das Refractionsvermögen zu veröffentlichen.

Die Refractionsexponenten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, beziehungsweise ihrer Derivate, sowie der Gesättigten habe ich ebenfalls bestimmt u. z. hauptsächlich diejenigen, die durch Landolt und Gladstone nicht bestimmt wurden, beziehungsweise die erst in neuerer Zeit rein dargestellt wurden. — In neuerer Zeit hat auch Brühl eine ausführliche Untersuchung gerade über zweiwerthige Alkohole, dann Allyl- und Propargylderivate veröffentlicht, und stimmen viele der Zahlen mit den von mir

gefundenen überein, obzwar beide nach wesentlich verschiedenen Methoden gefunden worden.

Im Folgenden sind noch einige Brechungsexponenten der oben erwähnten Substanzen angeführt, bei denen die Differenz der Exponenten pro je 1 CH_2 wesentlich von den aromatischen Verbindungen abweicht. — Auch für diese Verbindungen gilt nicht allgemein das oben erwähnte Gesetz

$$(M_a = P\left(\frac{n-1}{d}\right) = R + \text{Konst.}^1$$

weil auch in diesen Reihen Isomere einen ungleichen Exponenten zeigen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Refractionsexponenten der Reihen CnH_{2n} und CnH_{2n-1} und CnH_{2n+2}.

	n_d		t.	
Äthylenalkohol*	= 1·4315	— $C_2H_4(OH_2)$	15°C.	
Äthylenchlorid	= 1·4470	— $C_2H_4Cl_2$		
Perchloräthylen	= 1·5063	— C_2Cl_4		
Äthylenbromid*	= 1·5393	— $C_2H_4Br_2$	14°	
Amylen*	= 1·3802	— C_5H_{10}		
Chloroform	= 1·4490	— $CHCl_3$		
Methanchlorid*	= 1·4641	— Cl_4		
Bromoform	= 1·5902	— $CHBr_3$		
Allylalkohol*	= 1·4138	— C_3H_5OH	15°C.	Isomere.
Propylaldehyd*	= 1·3641	— C_3H_6O		Isomere.
Aceton	= 1·3580	— C_3H_6O		Isomere.
Propylalkohol*	= 1·3865	— C_3H_8O	16·5°	
Isopropylalkohol*	= 1·3780	— C_3H_8O		
Buttersäure*	= 1·4015	— $C_4H_8O_2$		
Isobuttersäure*	= 1·3962	— $C_4H_8O_2$		
Isobutylalkohol	= 1·3965	— $C_4H_{10}O_2$		
Amylalkohol*	= 1·4090	— $C_5H_{12}O$		
Caprylalkohol	= 1·4240	— $C_8H_{18}O$		
Isobutylbromid	= 1·4335	— C_4H_9Br	15°	
Amylbromid*	= 1·4445	— $C_5H_{11}Br$		

[1] Es wäre dies nur bei ungleichen Exponenten der Fall, wenn die Dichten zweier Isomeren in demselben Maasse abnehmen würden, wie ihre Exponenten, was ich bis jetzt nicht beobachtet habe.

Während bei den Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} der Refractionsexponent wächst, bei Zunahme um die Gruppe CH_2 wie aus obiger Tabelle auch noch deutlicher aus Landolt's Untersuchungen ersichtlich, so zeigen die Jodide ein abweichendes Verhalten:

		n
Methyljodid	CH_3J	— 1·534
Äthyljodid	C_2H_5J	— 1·517
Amyljodid	$C_5H_{11}J$	— 1·491

Auch über Polymerien, wie über die Condensationen habe ich Versuche angestellt, die ich aber erst, bis dieselben vollständig sind, veröffentlichen werde. — Die mit einem Sternchen bezeichneten Stoffe habe ich synthetisch erzeugt. Da ich mich überzeugt, dass selbst die als reinst vorkommenden Präparate der Prüfung des Refractometers nicht Stand halten. — Das Amylen hatte einen Siedepunkt von 32·4°C., bei 735^{mm} der Isopropylalkohol bei 84°C., Propylalkohol 95·2°C. Die Reinheit der Substanzen würde theils analytisch und synthetisch, theils physikalisch festgestellt.

Über den Salzgehalt des Wassers im norwegischen Nordmeere, nach den Resultaten der norwegischen Nordmeer-Expedition.

Von **Hercules Tornöe.**

(Mit 3 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1880.)

Bei Untersuchungen über die Variationen der Salzmenge im Meerwasser kann man zu den Salzbestimmungen verschiedene Methoden benützen, deren jede in früherer Zeit ausgedehnte Anwendung gefunden. Diejenige, welche unmittelbar am nächsten liegt, besteht in Abdampfung des Wassers und darauf folgender Trocknung und Wägung der als Residuum zurückbleibenden Salze; ein Verfahren, das zweifellos direct zum Ziele führt, als Entgelt dafür aber auch eine nicht unbedeutende Arbeit beansprucht. Als indirectere aber freilich auch ungleich bequemere Methoden erbieten sich die Bestimmungen der Chlormenge [1] oder des specifischen Gewichtes des Meerwassers, aus welchen beiden Angaben dann die gesammte Salzmenge durch zweckmässig bestimmte Coëfficienten sich berechnen lässt, vorausgesetzt, dass man ein constantes gegenseitiges Verhältniss zwischen den im Seewasser enthaltenen festen Bestandtheilen annehmen darf. Die erste dieser Methoden hat neben ihrer Umständlichkeit noch den Nachtheil, dass sie sich nicht in offener See am Bord eines Schiffes in Anwendung bringen lässt, weil die Bewegungen des Fahrzeuges den Gebrauch der Wage verbieten, während die Bestimmungen des specifischen Gewichtes mit Hilfe des Aräometers, sowie die volumetrischen Bestimmungen des Chlorgehaltes sich auch am Bord sehr bequem und mit leidlich grosser Genauigkeit (sogar bei ziemlich unruhigem Wetter) ausführen lassen.

[1] Sowohl hier, wie überall später, wird unter Chlormenge die gesammelte Chlor- und Brommenge verstanden.

Wo man darum keine Sicherheit dafür hat, dass man seine Wasserproben längere Zeit aufbewahren kann, ohne sich der Gefahr auszusetzen, dass sie Veränderungen erleiden, welche einen störenden Einfluss auf das Resultat der Salzbestimmungen üben könnten, und wo man, in Folge davon, ein Hauptgewicht auf eine rasche Untersuchung der Wasserproben in frischem Zustande legen muss, ist man dergestalt ausschliesslich auf Benützung der Chlorbestimmungen oder der Aräometerablesungen als Mass für den gesammten Salzgehalt hingewiesen.

Auf der ersten Ausfahrt der norwegischen Expedition brachte Herr Svendsen, dem damals die chemischen Observationen übertragen waren, zur Untersuchung des Salzgehaltes ausschliesslich Dichtigkeitsbestimmungen in Anwendung, während ich auf den beiden letzten Ausfahrten, neben letztgenannten Bestimmungen auch eine bedeutende Anzahl Chlortitrirungen ausgeführt habe, um durch eine solche Controle den Resultaten eine grössere Sicherheit zu verschaffen.

Zur Untersuchung der im Seewasser enthaltenen Chlormenge führte man auf den beiden letzten Ausfahrten ausser Silberlösung von solcher Stärke, dass 1 CC derselben ungefähr 1 CC Seewasser entsprach, auch zwei auf der ersten Ausfahrt geschöpfte Wasserproben mit, welche dazu bestimmt waren, als Normale zur genauen Feststellung der Stärke der Silberauflösung zu dienen.

Die Chlormenge dieser Normalen in Percenten wurde jedes Jahr, sowohl vor der Ausfahrt der Expedition, als nach ihrer Rückkunft, durch sorgfältig ausgeführte Gewichtsanalysen aufs genaueste bestimmt, wobei sich jedesmal sehr nahe dasselbe Resultat ergab, während bei denselben Gelegenheiten das specifische Gewicht dieser Proben vermittelst der am Bord gebrauchten Aräometer abgelesen wurde. Zum Gebrauch bei allen unterwegs ausgeführten Chlortitrirungen dienten nur zwei Büretten von ähnlicher Construction und Grösse; es waren dieselben, welche von Stipendiat A. Helland bei einer Reise nach Grönland im Jahre 1875 zu seinen Bestimmungen des Chlorgehaltes im Oberflächenwasser des atlandischen Oceans benützt wurden. Dieselben waren damals von ihm selbst mit Hilfe von Quecksilber calibrirt, und erwiesen sich als zum beabsichtigten Zwecke besonders dienlich.

Beim Gebrauch der Büretten wurde die eine mit Silberlösung, die andere mit dem zur Untersuchung bestimmten Seewasser gefüllt, worauf eine passende Portion Seewasser aus der einen unter beständigem Umrühren mit Silberlösung aus der anderen solange versetzt wurde, bis alles Chlor ausgefällt war, wobei chromsaures Kali als Index diente. Nun wurde der Stand beider Büretten abgelesen, dann wieder einige Tropfen Seewasser zur Abfärbung zugesetzt, worauf neuer Zusatz von Silberlösung und neue Ablesung statthatte u. s. f. Aus einer Reihe von 4—5 derartigen, aufeinanderfolgenden Ablesungen wurden in dieser Weise die nöthigen Daten zur Berechnung des Volumen Seewassers gefunden, welches im einzelnen Falle 1 CC. Silberlösung entsprach.

Auf solche Art wurden auf der einen Seite die neugeschöpften Wasserproben und auf der andern Seite auch von Zeit zu Zeit die mitgebrachten Normalen mit der Silberauflösung verglichen, wobei immer dafür Sorge getragen wurde, dass die Temperatur der Wasserproben und der Auflösungen sich nicht zu weit voneinander entfernten. Die Büretten wurden, um einen möglichst guten Ablauf zu erzielen, häufig mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt.

Aus den durch diese Beobachtungen erhaltenen Zahlangaben ist nun der Chlorgehalt des Seewassers nach folgender Formel:

$$p = \frac{K S P}{k s}$$

berechnet. In dieser Formel bezeichnet p den Chlorgehalt der untersuchten Wasserprobe in Percenten, k die Anzahl von CC Seewasser, welche 1 CC Silberlösung entsprechen, und s das specifische Gewicht der Wasserprobe bei 17° 5 C, P dagegen die Mittelzahl zwischen den vor der Ausfahrt und der Heimkehr in den Normalen gefundenen Chlormengen, K die Anzahl von CC der Normale, welche 1 CC Silberauflösung entspricht, und S das Eigengewicht der Normale bei 17° 5 C. Derartige Beobachtungen wurden indessen auch auf den beiden letzteren Ausfahrten nicht in derselben Ausdehnung ausgeführt, wie die Dichtigkeitsbestimmungen, wie denn letztere schon von vornherein dazu bestimmt waren, in erster Linie als Mass des gesammten Salzgehaltes zu dienen.

Zur Bestimmung des Eigengewichtes war die Expedition mit verschiedenen Glasaräometersätzen von Dr. Küchler in Ilmenau versehen, die so eingerichtet waren, dass sie das specifische Gewicht des Seewassers bei $\frac{17° 5}{17° 5}$ [1] angaben. Dabei zeigte ein Satz-Aräometer das Eigengewicht von 1 bis 1·007, ein zweiter von 1·006 bis 1·013, ein dritter von 1·012 bis 1·019, ein vierter von 1·018 bis 1·025 und ein fünfter endlich von 1·024 bis 1·031. Die Aräometer waren in Theile vom Werthe 0·0002 eingetheilt, während die Abstände zwischen den Theilstrichen auf der Scala ziemlich nahe $1^{mm},5$ betrugen, so dass man ohne grossen Fehler die 5. Decimale abzulesen im Stande war. Zur Ablesung des specifischen Gewichtes der Wasserproben wurden diese in einen Glascylinder gefüllt, der mit einer doppelten cardanischen Aufhängung versehen war, und dessen Durchmesser etwa das Dreifache von dem des Aräometer-Corpus betrug. Das Aräometer wurde jedesmal vor dem Gebrauche sorgfältig gereinigt und abgetrocknet, und dann in die Flüssigkeit niedergedrückt, worauf man dasselbe einige Zeit frei in derselben schwimmen liess, um die Temperatur des Wassers anzunehmen. Die Ablesung geschah längs des unteren Randes des Niveaus der Flüssigkeit, wobei gleichzeitig die Temperatur des Wassers mittelst eines controlirten Thermometers beobachtet wurde. Die Theilstriche des Thermometers hatten den Werth 0° 2.

Dank der vortrefflichen Eigenschaften des von der Expedition benützten Dampschiffes waren diese Beobachtungen bei einigermassen ruhigem Wetter, selbst wenn der Curs gegen den Wind stand, ohne Schwierigkeit auszuführen, während allerdings bei stürmischem Wetter die Schwankungen des Schiffes merkbare, wenngleich kleine Bewegungen des Aräometers hervorriefen. Wenn Wasserproben bei so unruhigem Wetter geschöpft wurden, dass aus diesem Grunde Unsicherheit in ihrer Bestimmung zu

[1] Wenn hier, wie mehrfach im Folgenden, der Ausdruck specifisches Gewicht bei $\frac{t°}{T°}$ gebraucht wird, so bezeichnet derselbe stets: das spec. Gewicht bei $t°$, auf destillirtes Wasser von $T°$ als Einheit bezogen. Alle Temperatur-angaben dieser Abhandlung sind nach der Celsius'schen Scala zu verstehen.

befürchten war, wurden dieselben desshalb immer so lange aufbewahrt, bis sie unter günstigeren Bedingungen untersucht werden konnten.

Die in solcher Weise abgelesenen specifischen Gewichte müssen indessen in doppelter Hinsicht verbessert werden, insofern man nämlich einmal eine passende Correction anbringen muss, um die bei sehr verschiedenen Temperaturen abgelesenen Eigengewichte auf die gemeinschaftliche Normaltemperatur von 17° 5 zu reduciren, und insofern andererseits der constante Fehler des Aräometers eliminirt werden muss.

Was nun zunächst die Correctionen wegen der Temperatur betrifft, so geben die von verschiedenen Gelehrten ausgeführten Bestimmungen der Volumenänderung des Seewassers mit der Temperatur die Mittel zur Berechnung derselben, indem nicht nur Hubbard,[1] L. F. Ekman,[2] Thorpe und Rücker[3] sehr vollständige Tabellen über diesen Gegenstand geliefert haben, sondern auch Dr. Karsten[4] in ganz specieller Weise eine Correctionstabelle herausgegeben hat, nach welcher man die bei willkürlicher Temperatur abgelesenen specifischen Gewichte auf 17° 5 reduciren kann; stellt man aber die Correctionen, welche sich aus diesen Beobachtungen berechnen lassen, nebeneinander, so erhält man jedoch für die niederigen Temperaturen sehr schlecht übereinstimmende Werthe, und es treten häufig Differenzen auf, welche über 0·0004 hinausgehen. Zwischen den aus Ekman's und Hubbard's Beobachtungen berechneten Correctionen herrscht noch die beste Uebereinstimmung, aber auch hier steigen die Differenzen an einzelnen Punkten bis ziemlich nahe an 0·0001. In Anbetracht dieser theilweise nicht unbedeutenden Abweichungen zwischen den bisher veröffentlichten Untersuchungen dieser Art, schien es mir nicht unbefugt, die Bestimmung der Volumina des Seewassers bei verschiedenen Temperaturen noch einmal aufzunehmen, und ich fasste desshalb den Entschluss, durch eigene Untersuchungen mich davon zu überzeugen, welche

[1] Maurys Sailing Directions 1858, 1—23·7.

[2] Kongl. Svenska Vetenskapsak. Handlingar 1870, 1.

[3] Proceeding of Roy. Soc. of London. 24—159.

[4] Tafeln zur Berechnung der Beobachtungen an den Küstenstationen u. s. w. Kiel 1874.

der aufgestellten Tabellen am besten der Ausdehnung des in dem norwegischen Nordmeere vorkommenden Wassers entsprechen dürfte. Theils zu diesem Zwecke, theils aber auch, um die Correctionen der benützten Aräometer zu bestimmen, und die Constanten festzusetzen, mit welchen die Chlorpercente und die Decimalen des specifischen Gewichtes multiplicirt werden mussten, um die Salzmenge des Wassers zu ergeben, habe ich folgende Wasserproben der Untersuchung unterworfen.

Station Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	
245	68° 21'	2— 5 W.	0	I
247	68 5·5	2—24 Ö.	500	II
253	Skjär stadfjord		0	III
254	67 27	13—25	0	IV
284	73 1	12—58	0	V
300	73 10	3—22 W.	0	VI
349	76 30	2—57 Ö.	1487	VII
362	79 59	5—40	0	VIII

Der Kürze willen werde ich diese Proben nach der Ordnung, in welcher sie aufgeführt sind, mit I, II, III u. s. w. bis VIII bezeichnen.

Zur Bestimmung der Ausdehnung des Seewassers benützte ich ein Sprengel'sches Pyknometer,[1] das aus zwei Stücken einer und derselben sehr dünnwandigen Glasröhre hergestellt war. Der innere Diameter betrug ungefähr 13 Mm. Die Röhren waren am unteren Ende vermittelst eines engen und kurzen U-förmig gebogenen angelötheten Glasrohres verbunden, und oben war ein knieförmig gebogenes solides Capillarrohr mit sehr feiner Öffnung aufgelöthet. Bei den Löthungen dieser Röhren wurde, so viel wie nur immer möglich, dafür Sorge getragen, dass nur ein kleiner Theil des weiteren Rohres der Erwärmung über der Blaselampe ausgesetzt wurde, um zu verhüten, dass der Apparat durch solche Erhitzung einen anderen Ausdehnungscoëfficient annehmen möchte,

[1] Pogg. Ann. 150—459.

als den, welchen das angewandte Glasrohr ursprünglich besass. Das Pyknometer wurde erst 4 Monate, nachdem es geblasen war, zu den Versuchen gebraucht, welche hier beschrieben werden sollen, damit nicht die allen Glasgegenständen während der ersten Monate nach dem Blasen eigenthümliche Contraction in merklichem Grade auf sein Volumen während der Dauer der Versuche einwirken könnte.

Bei den ersten Versuchen wurde das Pyknometer ohne Sicherheitskugel in Anwendung gebracht, später aber, wo es bei niedrigerer Temperatur angefüllt werden musste, wurde dasselbe mit einer solchen versehen, die so eingerichtet war, dass sie über das dickere Capillarrohr hineingeschoben werden konnte. Den Apparat ohne Sicherheitskugel will ich der Kürze wegen als Pyknometer Nr. 1, denselben mit Sicherheitskugel als Pyknometer Nr. 2 bezeichnen. Mit diesen Mitteln wurden nun folgende Versuche ausgeführt, in derselben Ordnung, in welcher sie hier sich aufgeführt finden.

		Wog Gr.	in Luft von spec. Gewichte
1.	Pyknometer Nr 1 leer	15·9222	0·001200
2.	„ „ 1 „	15·9223	0·001200
3.	„ „ 1 mit reinem Wasser von 17°5'	44·3153	0·001200
4.	„ „ 1 „ „ „ „ 17 5	44·3156	0·001201
5.	„ „ 1 „ „ „ „ 17 5	44·3151	0·001201
6.	„ „ 1 „ III „ 17 5	44·8097	0·001201
7.	„ „ 1 „ III „ 17 5	44·8093	0·001201
8.	„ „ 1 „ VII „ 17 5	45·0742	0·001200
9.	„ „ 1 „ VII „ 17 5	45 0738	0·001200
10.	„ „ 2 leer	18·5665	0·001194
11.	„ „ 2 mit I. . . . von 0°	47·7869	0·001198
12.	„ „ 2 „ I. „ 0	47·7873	0·001198
13.	„ „ 2 „ I. „ 0	47·7871	0 001199
14.	„ „ 2 „ I. „ 17°5'	47·7249	0·001201
15.	„ „ 2 „ I. „ 17 5	47·7246	0·001201
16.	„ „ 2 „ I. „ 20	47·7085	0·001198
17.	„ „ 2 „ I. „ 20	47·7087	0·001198
18.	„ „ 2 „ I „ 8	47·7696	0·001200
19.	„ „ 2 „ I. „ 8	47·7702	0·001200

				Wog Gr.	in Luft von spec. Gewichte
20.	Pyknometer Nr. 2	mit I.	von 4°	47·7810	0·001200
21.	„ „ 2	„ I.	„ 4	47·7808	0·001200
22.	„ „ 2	„ I.	„ 13	47·7487	0·001198
23.	„ „ 2	„ I.	„ 13	47·7484	0·001198
24.	„ „ 2	„ reinem Wasser	„ 0	46·9773	0·001191
25.	„ „ 2	„ „ „	„ 0	46·9776	0·001191
26.	„ „ 2	leer		18·5658	0·001191
27.	„ „ 1	„		15·9216	0·001191
28.	„ „ 2	„		18·5656	0·001231
29.	„ „ 1	„		15·9213	0·001231

Zur Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases wurde aus demselben Glasrohr ein zweites einarmiges Pyknometer angefertigt. Dasselbe wurde unten zugeschmolzen und oben mit einem Capillarröhrchen versehen, wobei auch diesmal wieder dafür Sorge getragen wurde, die Erhitzung des Rohres auf den möglichst kleinsten Theil zu beschränken.

Um den durch eine zufällige Erwärmung ausfliessenden Theil des Inhaltes aufzunehmen, war die Copillaröffnung durch ein Stück Kautschukrohr mit einem kleinen Reservoir in Verbindung gesetzt. Mit Hilfe dieses Apparates bestimmte ich den Ausdehnungscoëfficienten des angewendeten Glasrohres mittelst gereinigten Quecksilbers, das einige Zeit vor Ausführung der Versuche unter Auskochung in das Pyknometer eingefüllt war. Mit diesem Apparate, den ich als Pyknometer Nr. 3 bezeichne, sind folgende Wägungen ausgeführt.

				Wog Gr.	in Luft von spec. Gewicht
30.	Pyknometer Nr. 3	leer		10·8654	0·001214
31.	„ „ 3	„		10·8653	0·001214
32.	„ „ 3	mit Quecksilber	von 0°	195·9265	0·001215
33.	„ „ 3	„ „	„ 0	195·9265	0·001215
34.	„ „ 3	„ „	„ 20	195·3588	0·001205
35.	„ „ 3	„ „	„ 20	195·3592	0·001205

		Wog Gr.	in Luft von spec. Gewichte
36.	Pyknometer Nr. 3 mit Quecksilber .. von 15°	195·4993	0·001205
37.	„ „ 3 „ „ .. „ 0	195·9276	0·001205
38.	„ „ 3 leer	10·8650	0·001203
39.	„ „ 3 mit reinem Wasser „ 4°	24·4621	0·001202
40.	„ „ 3 „ „ „ „ 4	24·4634	0·001190

Alle diese Wägungen sind nach der Substitutions-Methode ausgeführt, durch Ablesung der Schwingungen an einer Wage, deren Empfindlichkeit ohne Belastung sich auf 1·4 Mgr. per Theilstrich belief, und bei steigender Belastung ziemlich gleichmässig bis 1·9 Mgr. bei 200 Gr. Belastung abnahm. Zu diesen, sowie zu allen feineren Wägungen, welche ich in Anlass dieser Arbeiten vornahm, wurde ein Satz Platinagewichte von Deleuil in Paris benützt, deren Correctionen ich im Voraus durch übereinstimmende Wägungen auf einer von P. Bunge gefertigten, vorzüglichen Wage ermittelt hatte. Die Empfindlichkeit der letzteren betrug bei den hier in Betracht kommenden Belastungen ungefähr 0·14 Mgr. Bei den Wägungen wurde immer die Temperatur der Luft und der Barometerstand im Wägezimmer beobachtet, wogegen der Feutigkeitsgrad in Ermangelung von Observationen nach Umständen angesetzt wurde, ein Mangel, der indessen keinen merklichen Einfluss auf die Zuverlässigkeit der Beobachtungen ausüben kann, da selbst ein Fehler von vollen 20% in der Abschätzung der relativen Feuchtigkeit der Luft, unter den obwaltenden Umständen das endliche Resultat nur mit einen kleinen Fehler in der 6. Decimale behaften kann. Nach den angeführten Daten ist das specifische Gewicht der Luft während der Wägungen in der gewöhnlichen Weise berechnet und in den Tabellen aufgeführt. Das Pyknometer wurde für jede besonders angeführte Wägung aufs Neue eingestellt, für die Temperatnr 0° in feingestossenem Eis-, und sonst in einem Wasserbade, dessen Temperatur unter beständigem Umrühren constant erhalten wurde. Ebenso wurde dasselbe zum mindesten nach jeder zweiten Wägung geleert, und aufs Neue mit dem Seewasser, dessen Volum zu bestimmen war, gefüllt. Keine Einstellung wurde als giltig angesehen, wenn es nicht gelungen

war, die Temperatur zum mindesten 15 Minuten lang so constant zu halten, dass das Thermometer während dieses Zeitraumes keine Abweichung von 0° 1 oder darüber nachwies. Um die Temperatur des Wasserbades abzulesen, diente ein Termometer, welches in Theilstriche vom Werthe 0° 2 mit Zwischenräumen von 0·68 Mm. eingetheilt war. Die Correctionen desselben waren durch wiederholte Vergleichungen mit dem Normalthermometer des hiesigen meteorologischen Institutes bestimmt worden, welches letztere mir zu diesem Zwecke in zuvorkommender Weise von Herrn Professor Dr. Mohn, dem Director des Institutes, überlassen wurde.

Aus den Observationen 32 bis 37 kann zunächst die Ausdehnung der zum Pyknometer benützten Glasart berecheet werden, und man erhält, wenn man die von Wülner [1] berechneten Werthe für die Ausdehnung des Quecksilbers zu Grunde legt, als Ausdruck für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Glases zwischen 0° und 15° den Werth 0·0000267 und zwischen 0° bis 20° den Werth 0·0000274. Man kann ausserdem auch die Beobachtungen 3, 4 und 5 in Verbindung mit 24 und 25 zur Berechnung der Ausdehnung des Glases benützen, und erhält in dieser Weise, wenn man die von Hällström [2] und von Rosetti [3] bestimmten Werthe für die Ausdehnung des Wassers zu Hilfe nimmt, sehr gut übereinstimmende Zahlen, aus welchen sich als Mittelwerth für die mittlere Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 17° 5 0·0000275 ergibt. Nachdem man hieraus den wahrscheinlichsten Werth für die Ausdehnung des Glases ermittelt hat (wobei natürlich die mittelst Quecksilber ausgeführten Bestimmungen vorzugsweise in Betracht kommen), kann man nun zur Ableitung der weiteren Resultate aus den Versuchen schreiten. Man muss indessen hier darauf Rücksicht nehmen, dass die Beobachtungen 1, 2, 10, 26, 27, 28 und 29 deutlich nachweisen, dass das Pyknometer während der Versuche 0·7 Mgr. an Gewicht verloren hat, was sich wahrscheinlich von der Auflösung eines Theiles des

[1] Pogg. Ann. 153—440.

[2] Diese Werthe sind auch von Ekman zur Bestimmung der Ausdehnung des Dilatometer benützt, mittelst dessen er seine Versuche über die Ausdehnung des Seewassers ausführte.

[3] Ann. de chim. et de phys. [4] — 17—372.

Glases der äusseren Oberfläche in Folge der beständigen Bewegung des Wassers im Bade herrührt. Die hieraus sich ergebende Unsicherheit kann jedoch bedeutend reducirt werden, wenn man das Gewicht des Pyknometers bei jedem einzelnen Versuche berechnet, unter der Voraussetzung, dass der Gewichtsverlust der Anzahl der Observationen proportionel ist, insofern die Unsicherheit dann kaum noch auf die 5. Decimale influiren wird. Von dieser Voraussetzung aus habe ich später folgende Resultate berechnet, indem ich mir an einzelnen Punkten kleine Approximationen erlaubt habe, welche indessen auf die endlichen Werthe nur mit einem kleinen Fehler in der 6. Decimale einwirken können.

Specifisches Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$ von III 1·01739,

„ „ „ $\frac{17°5}{17°5}$ „ VII 1·02669,

„ „ „ $\frac{17°5}{17°5}$ „ I 1·02691,

„ „ „ $\frac{0°}{0°}$ „ I 1·02845,

und als Controle auf die Reinheit des benützten Quecksilbers dessen specifisches Gewicht bei $\frac{0°}{4°}$ zu 13·5963, sowie die Volumina des Seewassers bei verschiedenen Temperaturen zu

$t°$	0°	4	8	13	17°5	20
V_t v. I	1·000000	1·000308	1·000794	1·001654	1·002605	1·003227

Zur Abrundung der nach diesen Beobachtungen construirten Curve habe ich die Methode der kleinsten Quadrate angewendet, indem ich der Gleichung für das Volum des Seewassers bei $t°$ folgende Form gegeben habe:

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3.$$

Die Bedingungsgleichungen waren dann:

$$a + 4b + 16c - 0{\cdot}000077 = 0$$
$$a + 8b + 64c - 0{\cdot}00009925 = 0$$

$$a + 13\ b + 169\ c - 0{\cdot}00012723 = 0$$
$$a + 17{\cdot}5b + 306{\cdot}25c - 0{\cdot}000148857 = 0$$
$$a + 20b + 400\ c - 0{\cdot}00016135 = 0$$

Daraus ergaben sich als Schlusssysteme:

$$5a + 62{\cdot}5b + 955{\cdot}25c - 0{\cdot}000613687 = 0$$
$$62{\cdot}5a + 955{\cdot}25b + 16132{\cdot}37c - 0{\cdot}008588 = 0$$
$$955{\cdot}25a + 16132{\cdot}37b + 286702\ c - 0{\cdot}1392135 = 0.$$

und durch Elimination folgt endlich:

$$a = 0{\cdot}0000527328$$
$$b = 0{\cdot}00000617375$$
$$c = -0{\cdot}000000037516,$$

oder abgerundet

$$V_t = 1 + 0{\cdot}000052733t + 0{\cdot}0000061738t^2 - 0{\cdot}00000003752t^3.$$

Nach dieser Formel habe ich folgende Tabelle berechnet, in welcher man das Volumen des Seewassers für jeden ganzen Grad angeführt findet, und zwar auch für Temperaturen unter 0°, obwohl die Geltung der Formel für diese Region der Scala nicht durch Beobachtungen gesichert ist.

$t°$	V_t	$t°$	V_t	$t°$	V_t
—4	0·99989	5	1·00041	14	1·00185
—3	0·99990	6	1·00053	15	1·00205
—2	0·99992	7	1·00066	16	1·00227
—1	0·99995	8	1·00080	17	1·00250
0	1·00000	9	1·00095	17·5	1·00261
1	1·00006	10	1·00111	18	1·00273
2	1·00013	11	1·00128	19	1·00297
3	1·00021	12	1·00146	20	1·00322
4	1·00031	13	1·00165		

Zur Vergleichung folgen hier noch die von Ekman gefundenen Werthe für das Volumen von vier Wasserproben *A*, *B*, *C* und *D* mit den specifischen Gewichten bei $\frac{15°}{15°}$ 1·01603, 1·01982. 1·02306 und 1·02695.

$t°$	V_t von A	V_t von B	V_t von C	V_t von D
—5	1·000145	1·000061	0·999983	0·999902
—4	1·000087	1·000020	0·999959	0·999894
—3	1·000044	0·999994	0·999948	0·999904
—2	1·000015	0·999983	0·999953	0·999922
—1	1·000001	0·999985	0·999969	0·999955
0	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000
1	1·000019	1·000035	1·000043	1·000062
2	1·000047	1·000083	1·000100	1·000136
3	1·000096	1·000142	1·000168	1·000220
4	1·000154	1·000213	1·000249	1·000315
5	1·000223	1·000296	1·000344	1·000421
6	1·000305	1·000390	1·000450	1·000537
7	1·000399	1·000495	1·000567	1·000664
8	1·000504	1·000612	1·000696	1·000801
9	1·000621	1·000739	1·000836	1·000948
10	1·000749	1·000877	1·000985	1·001104
11	1·000888	1·001026	1·001145	1·001272
12	1·001038	1·001185	1·001315	1·001449
13	1·001199	1·001354	1·001495	1·001635
14	1·001370	1·001533	1·001683	1·001831
15	1·001551	1·001719	1·001880	1·002038
16	1·001742	1·001925	1·002085	1·002250
17	1·001943	1·002134	1·002299	1·002473
18	1·002153	1·002353	1·002520	1·002705
19	1·002373	1·002582	1·002749	1·002946
20	1·002601	1·002819	1·002984	1·003195
21	1·002839	1·003062	1·003227	1·003453
22	1·003085	1·003321	1·003474	1·003719
23	1·003340	1·003588	1·003728	1·003993
24	1·003602	1·003861	1·003988	1·004275
25	1·003875	1·004144	1·004253	1·004565

Für die von mir untersuchte Wasserprobe I ist nach den von mir beschriebenen Observationen das specifische Gewicht 1·02691 bei $\frac{17°5}{17°5}$, oder (nach einfacher Reduction) 1·02707 bei $\frac{15°}{15°}$ ge-

funden worden, während Ekman für die Wasserprobe *D* das specifische Gewicht 1·02695 bei $\frac{15°}{15°}$ gefunden hat, und es liegt auf der Hand, dass die Untersuchungen über diese beiden Wasserproben sehr wohl zum Gegenstande einer Vergleichung gemacht werden können. Eine solche Vergleichung zeigt alsbald, dass in allen Stücken, selbst für die Temperaturen unter 0° eine befriedigende Uebereinstimmung besteht, insofern die Differenzen in der Regel 0·00001 nicht übersteigen, und nur bei den höheren Temperaturen, wo sie überhaupt ihre grössten Werthe annehmen, sich bis ungefähr 0·000025 steigern, eine Abweichung, die aber durch Berücksichtigung des Unterschiedes im specifischen Gewichte der Wasserproben sich noch mehr reduciren lässt. Mit den übrigen der obenerwähnten von anderen Chemikern ausgeführten Untersuchungen stimmen die hier beschriebenen Resultate nur unvollkommen überein. Zufolge der von A. Wackerbarth nach Ekman's Beobachtungen berechneten Formel ist die Temperatur für das Dichtigkeitsmaximum des Seewassers vom specifischen Gewicht 1·02707 = —4·04; während die Gleichung $\frac{dv}{dt} = 0$ mit den von mir gefundenen Coëfficienten die Temperatur — 4°45 ergibt.

Auf Grund dieser durchgehenden Uebereinstimmung zwischen den Resultaten Ekman's und den meinigen, habe ich es nicht für nothwendig gehalten, die Ausdehnung von Wasserproben mit niedrigerem specifischen Gewichte einer Neubestimmung zu unterwerfen, sondern habe an den wenigen Punkten, wo ich zur Reduction der auf unserer norwegischen Nordmeer-Expedition abgelesenen specifischen Gewichte dazu veranlasst war, ohne weiters die Ekman'schen Beobachtungen benützt.

Mit Hilfe der oben angeführten Werthe für die Volumina des Seewassers bei verschiedener Temperatur, kann man nun die Correctionen berechnen, welche an den bei zufälligen Temperaturen abgelesenen specifischen Gewichten angebracht werden müssen, um für $\frac{17°5}{17°5}$ zu gelten. Diese Correctionen, in welche auch ein Glied, das vom Ausdehnungscoëfficienten [1] des Aräome-

[1] Als solcher wurde 0·000026 angewendet.

ters abhängt, eingegangen ist, sind im nachfolgenden Täfelchen zusammengestellt:

$t°$	Correction	$t°$	Correction
0	— 0·00224	12	— 0·00104
2	— 0·00214	14	— 0·00069
4	— 0·00201	16	— 0·00031
6	— 0·00183	18	0·00011
8	— 0·00161	20	0·00056
10	— 0·00134		

Wo die Temperatur, bei welcher die Ablesung geschieht, sich nicht weit von der Normaltemperatur 17°5 entfernt, können diese Correctionen, welche streng genommen nur für Seewasser von dem specifischen Gewichte 1·027 gelten, ohne merklichen Fehler auch bei Wasserproben mit einer von jenem Werthe ziemlich bedeutend abweichenden Dichtigkeit angewendet werden. Wo indessen die Temperatur, bei welcher die Ablesung geschieht, weit von 17°5 abliegt, sind diese Correctionen nur für ein sehr enges Dichtigkeitsintervall giltig.

Nachdem die abgelesenen Dichtigkeiten durch Anbringung dieser Correctionen auf die Normaltemperatur reducirt sind, bleibt nur noch übrig, dieselben von dem den benützten Aräometern anhaftenden constanten Fehler zu befreien.

Zur Ablesung so gut wie aller auf der Expedition bestimmten specifischen Gewichte wurden nur drei Aräometer verwendet, zwei auf der ersten Ausfahrt, und eins auf den beiden letzteren. Von den beiden erstgenannten, die von Herrn Svendsen vor Antritt der Expedition wegen ihrer sehr genauen Uebereinstimmung aus den übrigen ausgewählt waren, ist leider das eine später verunglückt, das andere dagegen ist noch unverletzt, und gleichzeitig mit dem auf den letzten beiden Reisen benützten Instrumente von mir corrigirt.

Die Bestimmung der Correctionen wurde mittelst der Wasserproben I und VII ausgeführt, deren specifische Gewichte früher auf 1·02691 und 1·02669 bei $\frac{17°5}{17°5}$ bestimmt waren. Für das auf

der ersten Ausfahrt benützte Aräometer erhielt ich so: vermittelst fünf Ablesungen in I die Correction — 0·00023, und vermittelst 12 Ablesungen in VII ebenso — 0·00023. In derselben Weise wurde die Correction des anderen Aräometers durch fünf Ablesungen in I auf — 0·00037, und durch acht Ablesungen in VII auf — 0·00038 bestimmt. Bei diesen Ablesungen war die Flüssigkeit immer auf 17°5 oder eine sehr nahe liegende Temperatur gebracht, wornach die Ablesungen mit Hilfe der vorhin angegebenen Correctionen auf die Normaltemperatur reducirt wurden. Durch verschiedene Reihen von Ablesungen in der Wasserprobe I bei verschiedenen Temperaturen habe ich mich zugleich davon überzeugt, dass der bei der Berechnung der Correctionstabelle benützte Ausdehnungscoëfficient für das Aräometer zweckentsprechend gewählt ist.

Hiermit sind die nothwendigen Daten zur Reduction der auf der norwegischen Nordmeer-Expedition abgelesenen specifischen Gewichte gegeben, und ich gehe nun über zur Festsetzung der Relationen zwischen Salzgehalt, Chlormenge und specifischen Gewichte.

Zur Bestimmung des Salzgehaltes ist meines Wissens bisher nur das einfachste Mittel in Anwendung gebracht, bestehend in Abdampfung des Wassers und Trocknung des Residuums bei einer passenden Temperatur, die von den verschiedenen Chemikern etwas verschieden zwischen 150° bis 180° gewählt worden ist. Diese Methode habe ich indessen aus verschiedenen Gründen, wie man auch a priori erwarten konnte, ziemlich unbefriedigend gefunden. Nach Graham [1] und Anderen verliert nämlich die schwefelsaure Magnesia, an deren Gegenwart im Seewasser doch wohl kaum ein Zweifel sich regen kann, erst bei einer Temperatur von über 200° ihr letztes Molekül Wasser, während man auf der anderen Seite bereits bei einer Temperatur, die weit tiefer als 200° liegt, eine theilweise Decomposition des in den Salzen enthaltenen Chlormagnesiums zu befürchten hat. Aus den Versuchen, die ich zu diesem Zwecke anstellte, ergab sich das Resultat, dass die Salze, sogar nachdem sie circa 20 Stunden in einem Luftbade einer Temperatur von 170° bis 180° ausgesetzt gewesen,

[1] Phil. Mag. J. 6—422.

doch immer noch nicht unbedeutende Wassermengen enthielten (ungefähr 15 Mgr. per Gr. Salz), während sie bei etwas niedrigerer Temperatur getrocknet, einen noch etwas höheren Wassergehalt zeigten. Gleichzeitig wurden auch die Salze auf freie Magnesia untersucht, wobei ich, im Widerspruch mit älteren Angaben, fand, dass dieselben beständig, sogar nach Trocknung bei 160° bis 170° unerwartet grosse Quantitäten enthielten, so dass auf jedes Gramm getrockneten Salzes eine Magnesiamenge gefunden wurde, die hinreichend gross war, um über 20 Mgr. HCl zu neutralisiren (nach Trocknung bei 180° fand ich sogar ein einzelnes Mal 40 Mgr). Die Bestimmung der freien Magnesia geschah durch Auflösung der Salze in eine abgemessene Menge titrirter Schwefelsäure und darauf folgender Retitration vermittelst verdünnter Natronlauge von bekannter Stärke. Durch Anwendung von Rosolsäure als Index erhielt man hier eine sehr scharfe Endreaction.

Um den eben besprochenen Fehlern zu entgehen, schlug ich zur Bestimmung der Salzmenge im Seewasser folgendes Verfahren ein.

In einem mit dichtschliessendem Deckel versehenen, gewogenen Porzellantiegel wurden 30 bis 40 Gr. Seewasser eingewogen und darnach im Wasserbade abgedampft. Nachdem die Salze einigermassen gut getrocknet waren, wurde der Tiegel mit aufgesetztem Deckel ungefähr fünf Minuten über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, darauf abgekühlt und aufs Neue gewogen. Darnach wurde in der oben beschriebenen Weise die durch Zersetzung des Chlormagnesiums gebildete freie Magnesia bestimmt, wodurch die zur Berechnung des gesammten Salzgehaltes nöthigen Data ermittelt waren.

In einer früheren Abhandlung [1] habe ich nachgewiesen, dass die Carbonate des Seewassers sich beim Kochen in kohlensaure Magnesia umsetzen, welche bei der Eindampfung, oder jedenfalls doch beim Glühen, Magnesia hinterlässt, und man müsste also strenggenommen für den so gebildeten Theil der freien Magnesia eine andere Correction berechnen, als für die durch Decomposition des Chlormagnesiums gebildete Hauptmenge. Der Fehler, der bei Unterlassung dieser Unterscheidung begangen wird, ist indessen

[1] Journ. für prakt. Chemie, N. F. 20—44.

nicht nur sehr nahe constant, sondern ausserdem auch so klein, dass er ohne weiteres vernachlässigt werden darf, da durch seine Begehung der gesammelte Salzgehalt nur um etwa 0·0015 % vermindert wird. Es ist also vollständig genügend, wenn man zu der durch Wägung gefundenen Menge getrockneten Salzes das 1·375fache der durch Titrirung bestimmten Menge freier Magnesia addirt, um aus der so sich ergebenden Zahl den Salzgehalt in Percenten zu berechnen.

Gegen diese Methode liessen sich indessen verschiedene Einwendungen erheben, insofern man befürchten könnte, dass kleinere Quantitäten Chlornatrium, Chlormagnesium oder Chlorkalium sich unter dem Glühen verflüchtigen dürften, oder dass ein Theil der schwefelsauren Magnesia bei der höheren Temperatur sich decomponiren und zu einem Verluste an Schwefelsäure Veranlassung geben könnte. Man kann sich indessen leicht davon überzeugen, dass diese Umstände bei Anwendung eines dicken Porzellantiegels mit dicht schliessendem Deckel, zu keinem Fehler von irgend merkbarem Einfluss Veranlassung geben. So fand ich, dass 1·2 Gramm einer passenden Mischung von Chlorkalium und Chlornatrium nach $1^1/_4$stündigem, stärkstmöglichem Glühen über einer Bunsen'schen Lampe, in demselben Tiegel, den ich zu meinen Salzbestimmungen benützte, nur 2 Mgr. an Gewicht verloren hatte, oder, mit anderen Worten, die Mischung verlor beim Glühen nicht voll 0·14 Mgr. per 5 Minuten. Ebenso wurde durch Bestimmung der Schwefelsäure und der Magnesia sowohl in dem benützten Seewasser, als in dem geglühten Residuum der Beweis dafür geliefert, dass man bei einem viel länger fortgesetzten Glühen, als dem, welches zur Herstellung des vollkommen wasserfreien Salzes erforderlich, auch in Folge der Verflüchtigung des Chlormagnesiums oder der Zerlegung der schwefelsauren Magnesia keinen schädlichen Fehler zu riskiren hat.

Dass diese Methode unter sich wohl übereinstimmende Resultate gibt, zeigen die zahlreichen Salzbestimmungen, welche mit denselben Wasserproben ausgeführt wurden. So fand ich bei untenstehenden Versuchen:

in II $\begin{cases} 3{\cdot}525 \\ 3{\cdot}517 \end{cases}$ % Salz in III $\begin{cases} 2{\cdot}309 \\ 2{\cdot}299 \end{cases}$ % Salz

in IV { 3·386 / 3·385 } % Salz

„ V { 3·530 / 3·533 } „ „

„ VI { 3·276 / 3·279 } „ „

„ VII { 3·514 / 3·516 / 3·515 } „ „

in VIII { 3·501 / 3·507 / 3·508 / 3·500 / 3·502 / 3·506 / 3·500 / 3·501 } % Salz.

Die Resultate stimmen, wie man sieht, schon hier ziemlich genau überein, und es würde sich sicherlich eine noch grössere Genauigkeit erzielen lassen, wenn man mit etwas grösseren Quantitäten Seewasser arbeiten wollte.

Für die Wasserproben III und VII ist das specifische Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$ bereits früher mit Hilfe des Pyknometers auf respective 1·01739 und 1·02669 bestimmt; für die Wasserproben IV, V, VI und VIII wurde dasselbe durch wiederholte Ablesungen an einem der corrigirten Aräometer gefunden, während bei der Probe II nur eine einzelne Ablesung benützt wurde. Ebenso wurde die Chlormenge aller Wasserproben sehr sorgfältig bestimmt. Aus diesen Daten ergaben sich nun die Werthe:

$$\text{für den Chlorcoëfficienten} = \frac{\text{Salzmenge}}{\text{Chlormenge}}$$

und

$$\text{für den Dichtigkeitscoëfficienten} = \frac{\text{Salzmenge}}{\text{spec. Gewicht} - 1}$$

wie dieselben in nachfolgender Tabelle niedergelegt sind.

Nr.	Spec. Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$	Chlormenge %	Salzmenge %	Dichtigkeitscoëfficianten	Chlorcoëfficienten
II	1·02670	1·947	3·521	131·9	1·808
III	1·01739	1·271	2·301	132·3	1·810
IV	1·02573	1·868	3·386	131·6	1·813
V	1·02676	1·956	3·532	132·0	1·806
VI	1·02488	1·809	3·278	131·8	1·812
VII	1·02669	1·947	3·515	131·7	1·805
VIII	1·02655	1·938	3·503	131·9	1·808

Wie aus obigen Werthen zu ersehen, sind sowohl der Chlor- als der Dichtigkeitscoëfficient, trotz der Verschiedenheit des Salzgehaltes überall sehr nahe constant, so dass die Variationen sehr wahrscheinlich nur auf Rechnung der Observationsfehler zu setzen sind.

Als Chlorcoëfficient lässt sich darnach aufstellen:

$$1{\cdot}809 \pm 0{\cdot}00076$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtung von $\pm 0{\cdot}002$, und als Dichtigkeitscoëfficient:

$$131{\cdot}9 \pm 0{\cdot}058$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbeobachtung von $\pm 0{\cdot}15$. Diese Werthe stimmen, zumal in Betreff des Chlorcoëfficienten, recht wohl mit den früher gefundenen Werthen; so haben sowohl Forchhammer als Ekman im Mittel 1·811 gefunden, während die von Anderen aufgestellten Dichtigkeitscoëfficienten durchgängig ein wenig kleiner sind, als der von mir gefundene.

Mit Hilfe dieser Coëfficienten habe ich aus den auf den drei Ausfahrten der Expedition ausgeführten Chlor- und Dichtigkeitsbestimmungen den Salzgehalt der Wasserproben berechnet, und denselben, nebst den Originalbeobachtungen, in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Hierüber ist noch Folgendes zu bemerken.

Die specifischen Gewichte sind in der Regel mit 4 Decimalen abgelesen, die 5. wurde nur dann angeführt, wenn sie den Werth 5 hatte, so dass es einem Zweifel unterworfen war, ob dieselbe zum Behufe der Abrundung zu vermehren oder zu vermindern sei. Bei den reducirten Dichtigkeiten sind ebenfalls immer blos 4 Decimalen beibehalten, so oft es unzweifelhaft erschien, nach welcher Seite hin die Abrundung vorzunehmen war; im entgegengesetzten Falle ist auch hier die 5. Decimale beigefügt. Die mit einem Sternchen * bezeichneten specifischen Gewichte sind mit Aräometern abgelesen, deren Correction nicht bestimmt wurde. Zum Aufnehmen der zur Untersuchung des Salzgehaltes bestimmten Wasserproben wurde ausser dem von Wille construirten, früher beschriebenen Apparate, bei weniger tiefem Wasser auch oft der von Ekman angegebene vorzügliche Wasserschöpfer angewendet. Auf Grund des Verfahrens, welches bei der norwe-

gischen Expedition bei Tieflothungen in Anwendung gebracht wurde, war Letzterer aber zum Gebrauche bei grösseren Tiefen nicht geeignet.

Durch die wohlwollende Gefälligkeit des Herrn Professors Mohn habe ich die Angaben über die Temperaturen erhalten welche die untersuchten Wasserproben im Meere hatten, wodurch es mir möglich geworden ist, eine Rubrik beizufügen für das specifische Gewicht derselben bei dieser ihrer ursprünglichen Temperatur, verglichen mit reinem Wasser von 4°.

Reines Wasser von 4° wurde bei dieser Reduction als Einheit gewählt, weil dasselbe bereits früher in solcher Weise von J. Y. Buchanan (Proceedings of Roy. Soc. of London 24—597) angewendet war. Für die Berechnung der specifischen Gewichte bei der Meerestemperatur im Verhältnisse zu reinem Wasser von 4°, ist das Verhältniss zwischen den Volumen des reinen Wassers bei 4° und 17°5 = 0·998768 angenommen.

Von den in der Tabelle wiedergegebenen Observationen sind alle bis Nr. 149 auf der ersten Ausfahrt von Svendsen ausgeführt; alle von 149 bis 225 auf der zweiten Reise von mir, und die übrigen bei der letzten Ausfahrt von Schmelck und mir in Gemeinschaft, doch so, dass die grössere Zahl Schmelck angehört, der in diesem Jahre die Expedition begleitete.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die Differenz zwischen den aus dem specifischen Gewichte und den aus dem Chlorgehalte berechneten Salzmengen in der Regel sehr klein sind, nur die drei gleichzeitig ausgeführten Bestimmungen in den Wasserproben Nr. 261, 262 und 263 bilden in dieser Beziehung eine Ausnahme. Die grossen, hier auftretenden Differenzen sind ohne Zweifel auf einen Fehler bei der Ablesung der specifischen Gewichte zurückzuführen, die gerade für diese drei Observationen offenbar zu niedrig gefunden sind, und sich nicht mit anderen in der Nähe ausgeführten Beobachtungen in Harmonie bringen lassen. Es ist so in hohem Grade auffallend bei der Wasserprobe Nr. 262, welche in einer Tiefe von 95 Faden ungefähr 8 Meilen vom Lande entfernt geschöpft wurde, das specifische Gewicht 1·0254 anzutreffen, während man in den innerhalb liegenden Fjords, wo der Salzgehalt sonst überall kleiner ist, als im offenen Meere, in ähnlicher Tiefe eine bedeutend grössere Dichtigkeit

Nr.	Stations-Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	Abgelesenes spec. Gewicht	Temperatur unter der Ablesung	Temperatur im Meere $t°$	Spec. Gewicht bei $17°5/17°5$	Spec. Gewicht bei $t°/4°$	Chlormenge	Salzmenge nach dem Aräometer	Salzmenge nach der Chlormenge	Anmerkungen
1	.	Esefjord	Sogn	0	1·0151*	14·8	.	1·01465	.	.	1·93	.	
2	.	„	„	1	1·0234*	13·7	.	1·0227	.	.	2·99	.	
3	.	„	„	2	1·0237*	12·5	.	1·0228	.	.	3·01	.	
4	.	„	„	3	1·0241*	13·0	.	1·0233	.	.	3·07	.	
5	.	„	„	4	1·0242*	13·8	.	1·0235	.	.	3·10	.	
6	.	„	„	5	1·0240*	17·3	.	1·02395	.	.	3·16	.	
7	.	„	„	6	1·0245*	17·0	.	1·0244	.	.	3·22	.	
8	.	„	„	7	1·0249*	20·0	.	1·02545	.	.	3·36	.	
9	2	Sognefjord	Balestrand	672	1·0270	16·7	6·7	1·0266	1·0274	.	3·51	.	
10	.	Fjärland		0	1·0118*	9·2	.	1·0107	.	.	1·41	.	
11	.	Esefjord		0	1·0147*	12·0	.	1·0139	.	.	1·46	.	
12	.	„		1	1·0188*	12·5	.	1·0180	.	.	2·37	.	
13	3	61° 5'2	5°15'3 ö.	618	1·0280	11·0	6·6	1·0266	1·0274	.	3·51	.	
14	.	Husö		0	1·0262	9·7	.	1·0246	.	.	3·24	.	
15	.	„		0	1·0262	9·9	.	1·02465	.	.	3·25	.	
16	.	„		0	1·0262	10·2	.	1·0247	.	.	3·26	.	
17	.	„		6	1·0261	10·7	.	1·02465	.	.	3·25	.	
18	.	„		6	1·0258	15·6	.	1·0252	.	.	3·32	.	
19	.	„		0	1·0262	10·9	.	1·0248	.	.	3·27	.	
20	.	61°25'	3°41' ö.	0	1·0254	16·8	.	1·0250	.	.	3·30	.	
21	10	61 41·1	3 18·5	0	1·0253	16·2	11·5	1·0248	1·0248	.	3·27	.	
22	12	61 53·3	3 0	0	1·0270	18·0	11·1	1·0269	1·0270	.	3·55	.	
23	14	62 4	2 44·5	0	1·0265	19·9	9·9	1·0268	1·0271	.	3·53	.	
24	14	62 4	2 44·5	226	1·0268	18·6	6·1	1·0268	1·0277	.	3·53	.	

25	16	62°23'9	2°17 ö.	0	1·0275	15·4	10·9	1·02685	1·0270	.	3·54	.
26	17	62 33	2 4	0	1·0271	17·5	11·2	1·0269	1·0269	.	3·55	.
27	18	62 44·5	1 48	0	1·0270	18·4	11·6	1·0270	1·02695	.	3·56	.
28	.	62 39	2 8	0	1·0270	17·9	12·5	1·0269	1·0267	.	3·55	.
29	.	62 29	2 34	0	1·0273	16·2	12·5	1·0268	1·0266	.	3·53	.
30	19	62 23·5	2 50	0	1·0262	17·5	11·0	1·0260	1·02605	.	3·43	.
31	20	62 16·3	3 8	0	1·0256	18·7	11·2	1·0256	1·0257	.	3·38	.
32	21	62 14·7	3 27'5	0	1·0251	17·8	13·4	1·02495	1·02455	.	3·29	.
33	22	62 13·2	3 40·5	0	1·0254	18·0	12·6	1·0253	1·02505	.	3·34	.
34	.	62 52·5	5 51·5	0	1·0252	19·5	12·1	1·0254	1·0253	.	3·35	.
35	.	62 56	6 16	0	1·0253	18·4	12·8	1·0253	1·0250	.	3·34	.
36	.	Christianssund		0	1·0255	17·5	.	1·0253	·	.	3·34	.
37	.	63°10'	6°30'	0	1·0260	16·2	10·0	1·0255	1·0257	.	3·36	.
38	24	63 10	5 57·5	0	1·0262	17·5	11·7	1·0260	1·0259	.	3·43	.
39	24	63 10	5 57·5	90	1·0262	17·5	6·8	1·0260	1·0267	.	3·43	.
40	.	63 10	5 19	0	1·0266	17·2	11·2	1·0263	1·0264	.	3·47	.
41	26	63 10	5 16	0	1·0261	17·6	11·8	1·0259	1·0258	.	3·41	.
42	27	63 7·1	5 17	0	1·0264	18·6	11·7	1·0264	1·0264	.	3·48	.
43	.	63 10	4 56	0	1·0264	17·5	11·6	1·0262	1·0261	.	3·46	.
44	32	63 10	4 51·3	430	1·0270	17·0	— 0·8	1·0267	1·0281	.	3·52	.
45	.	63 9	3 56	0	1·0265	16·2	11·2	1·0260	1·0260	.	3·43	.
46	.	63 6	3 1	0	1·0260	15·8	11·8	1·0254	1·02535	.	3·35	.
47	33	63 5	3 0	525	1·0279	15·0	— 1·1	1·0272	1·0286	.	3·59	.
48	.	63 5	2 57	0	1·0271	15·2	11·6	1·0264	1·0264	.	3·48	.
49	.	63 4	2 52	0	1·0269	14·6	12·3	1·0261	1·0259	.	3·44	.
50	.	63 3	2 43	0	1·0266	17·3	11·9	1·0263	1·0262	.	3·47	.
51	.	63 3	2 10	0	1·0275	14·3	12·0	1·02665	1·0265	.	3·52	.
52	.	63 5	1 7	0	1·0278	14·7	11·5	1·0270	1·0270	.	3·56	.
53	34	63 5	0 52·5	587	1·0277	15·0	— 1·1	1·0270	1·0284	.	3·56	.
54	.	63 3	0 54	0	1·0277	14·8	12·0	1·02695	1·0268	.	3·55	.
55	.	62 48	1 51	0	1·0273	16·3	11·9	1·0268	1·0267	.	3·53	.
56	.	62 44	2 10	0	1·0272	16·1	11·4	1·0267	1·0267	.	3·52	.

Nr.	Stations-Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	Abgelesenes spec. Gewicht	Temperatur unter der Ablesung	Temperatur im Meere $t°$	Spec. Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$	Spec. Gewicht bei $\frac{t°}{4°}$	Chlormenge	Salzmenge nach dem Aräometer	Salzmenge nach der Chlormenge	Anmerkungen
57	.	62°37'	2°37' ö.	0	1·0277	13·1	11·5	1·0266	1·0266	.	3·51	.	
58	.	62 40·5	1 58	0	1·0276	13·7	11·4	1·0266	1·02665	.	3·51	.	
59	.	62 45	1 13	0	1·0277	14·6	11·4	1·0269	1·0269	.	3·55	.	
60	.	63 2	1 12 w.	0	1·0275	15·9	11·1	1·02695	1·0270	.	3·55	.	
61	.	63 3	1 14	0	1·0275	13·4	10·8	1·0265	1·0266	.	3·50	.	
62	.	63 4	1 19	0	1·0277	13·2	10·8	1·02665	1·0268	.	3·52	.	
63	.	63 6	1 24	0	1·0279	12·5	10·4	1·0267	1·0269	.	3·52	.	
64	.	63 8	1 26	0	1·0279	12·9	10·8	1·0268	1·0269	.	3·53	.	
65	.	63 12	1 26	0	1·0279	12·8	10·4	1·0268	1·0270	.	3·53	.	
66	.	63 14	1 27	0	1·0278	12·8	10·5	1·0267	1·02685	.	3·52	.	
67	.	63 17	1 28	0	1·0279	13·3	10·8	1·02685	1·0270	.	3·54	.	
68	.	63 18	1 23	0	1·0280	11·9	10·8	1·0267	1·02685	.	3·52	.	
69	.	63 45	0 57	0	1·0277	15·2	10·7	1·0270	1·0272	.	3·56	.	
70	.	63 46	1 0	0	1·0277	15·2	10·2	1·0270	1·02725	.	3·56	.	
71	.	63 26	1 28	0	1·0274	16·5	10·8	1·02695	1·0271	.	3·55	.	
72	.	63 18	1 38	0	1·0275	16·2	10·4	1·0270	1·0272	.	3·56	.	
73	.	63 8	1 58	0	1·0279	13·8	10·4	1·02695	1·02715	.	3·55	.	
74	.	62 58	2 38	0	1·0279	14·0	10·2	1·0270	1·0272	.	3·56	.	
75	.	62 46	3 34	0	1·0277	14·0	9·8	1·0268	1·0271	.	3·53	.	
76	.	62 34	4 28	0	1·0283	11·9	9·4	1·0270	1·0274	.	3·56	.	
77	.	62 20	5 28	0	1·0282	12·3	10·0	1·0270	1·02725	.	3·56	.	
78	.	62 5	6 22	0	1·0278	13·8	10·6	1·02685	1·0270	.	3·54	.	
79	.	Thorshavn		0	1·0280	13·4	9·4?	1·0270	1·02735	.	3·56	.	
80	.	„		0	1·0266	10·2	9·4	1·0251	1·0254	.	3·31	.	Starker Regen

81	.	Thorshavn		0	1·0275	15·8	9·4	1·0269	1·0273	.	3·55	.
82	.	Naalsö	Nordpynt	0	1·0276	15·0	9·4	1·0269	1·02725	.	3·55	.
83	.			0	1·0277	15·0	9·4	1·0270	1·02735	.	3·56	.
84	37	62°28'3	2°29' w.	309	1·0276	15·3	0·1	1·0269	1·0283	.	3·55	.
85	37	62 28·3	2 29	690	1·0276	15.8	— 1·1	1·0270	1·0285	.	3·56	.
86	.	62 15	4 32	0	1·0274	15.8	9·3	1·0268	1·0272	.	3·53	.
87	.	62 13	3 26	0	1·0274	15·5	9·6	1·0268	1·0271	.	3·53	.
88	.	62 28	2 29	0	1·0274	15·7	10·4	1·0268	1·0270	.	3·53	.
89	.	62 37	2 52	0	1·0275	15·7	10·2	1·0269	1·0271	.	3·55	.
90	.	62 50	3 30	0	1·0276	15·3	10·5	1·0269	1·0271	.	3·55	.
91	.	62 27	3 47	0	1·0275	14·8	10·3	1·02675	1·0270	.	3·53	.
92	.	63 12	4 39	0	1·0274	15·7	9·7	1·0268	1·0271	.	3·53	.
93	.	63 22	5 20	0	1·0277	14·0	9·4	1·0268	1·0272	.	3·53	.
94	40	63 22·5	5 29	515	1·0277	13·6	— 0·4	1·0267	1·0281	.	3·52	.
95	40	63 22·5	5 29	0	1·0277	13·8	9·7	1·02675	1·0271	.	3·53	.
96	40	63 22·5	5 29	0	1·0277	13·8	9·7	1·02675	1·0271	.	3·53	.
97	40	63 22·5	5 29	0	1·0277	15·4	10·3	1·02705	1·0273	.	3·57	.
98	.	Reikjavik		0	1·0272	11·1	9·8	1·0258	1·0261	.	3·40	.
99	.	Mitte der Faxebucht		0	1·0267	16·3	10·0?	1·0262	1·0265	.	3·46	.
100	.	63°49'	22°52'	0	1·0273	14·5	8·8	1·0265	1·0269	.	3·50	.
101	.	63 37	21 58	0	1·0274	14·2	9·7	1·0265	1·0268	.	3·50	.
102	.	63 42	22 25	0	1·0278	11·7	9·5	1·0265	1·0268	.	3·50	.
103	.	63 25	21 0	0	1·0271	15·6	10·0	1·0265	1·02675	.	3·50	.
104	.	63 13	19 54	0	1·0273	15·6	10·4	1·0267	1·0269	.	3·52	.
105	.	63 6	18 43	0	1·0273	16·8	10·6	1·0269	1·0271	.	3·55	.
106	.	63 7	17 31	0	1·0273	15·3	10·2	1·0266	1·02685	.	3·51	.
107	.	63 7	16 20	0	1·0273	15·6	11·0	1·0267	1·0268	.	3·52	.
108	.	63 8	15 9	0	1·0276	15·2	11·0	1·0269	1·0270	.	3·55	.
109	.	63 8	13 59	0	1·0279	13·0	10·7	1·0268	1·02695	.	3·53	.
110	.	63 20	13 22	0	1·0272	16·0	10·7	1·0266	1·0268	.	3·52	.
111	45	63 28	12 58	0	1·0273	16·9	10·4	1·02695	1·02715	.	3·55	.
112	.	63 38	12 35	0	1·0279	13·6	10·0	1·0269	1·0272	.	3·55	.

Nr.	Stations-Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	Abgelesenes spec. Gewicht	Temperatur unter der Ablesung	Temperatur im Meere $t°$	Spec. Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$	Spec. Gewicht bei $\frac{t°}{4°}$	Chlormenge	Salzmenge nach dem Aräometer	Salzmenge nach der Chlormenge	Anmerkungen
113	.	63°57'	11°52' w.	0	1·0277	13·6	10·2	1·0267	1·0269	.	3·52	.	
114	.	64 14	11 12	0	1·0277	14·0	9·5	1·0268	1·0271	.	3·53	.	
115	48	64 36	10 21'5	0	1·0279	11·5	5·3	1·02655	1·0275	.	3·50	.	
116	.	64 44	10 4	0	1·0270	17·5	7·0	1·0268	1·0275	.	3·53	.	
117	.	65 0	9 24	0	1·0269	18·0	7·4	1·0268	1·0275	.	3·53	.	
118	.	65 21	8 36	0	1·0271	16·8	7·8	1·0267	1·0273	.	3·52	.	
119	.	65 39	7 53	0	1·0271	15·0	7·2	1·0264	1·02705	.	3·48	.	
120	51	65 53	7 18	0	1·0272	15·0	8·0	1·0265	1·02705	.	3·50	.	
121	51	65 53	7 18	515	1·0272	16·0	— 0·6	1·02665	1·0281	.	3·52	.	
122	51	65 53	7 18	1163	1·0272	16·0	— 1·1	1·02665	1·0281	.	3·52	.	
123	.	65 51	5 36	0	1·0269	18·2	8·4	1·0268	1·02735	.	3·53	.	
124	.	65 49	4 18	0	1·0270	17·6	9·3	1·0268	1·0272	.	3·53	.	
125	52	65 47'5	3 7	0	1·0270	17·6	9·7	1·0268	1·0271	.	3·53	.	
126	52	65 47·5	3 7	515	1·0270	17·4	— 0·4	1·02675	1·0282	.	3·53	.	
127	52	65 47·5	3 7	1861	1·0280	12·0	— 1·2	1·0267	1·0282	.	3·52	.	
128	.	64 47	4 24 ö.	0	1·0274	13·9	11·0	1·02645	1·02655	.	3·49	.	
129	.	64 47	4 24	0	1·0264	19·5	11·0	1·0266	1·0267	.	3·51	.	
130	.	64 49	4 46	0	1·0263	19·0	10·8	1·0264	1·0265	.	3·48	.	
131	.	64 46	5 38	0	1·0270	18·0	11·2	1·0269	1·02695	.	3·55	.	
132	.	64 42	6 47	0	1·0265	19·0	10·6	1·0266	1·0268	.	3·51	.	
133	.	64 37	8 0	0	1·0265	19·0	10·8	1·0266	1·0267	.	3·51	.	
134	.	64 27	8 36	0	1·0253	19·2	10·5	1·02545	1·0256	.	3·36	.	
135	Zwischen Südhund u. Revillen			0	1·0220*	15·8	.	1·0217	.	.	2·86	.	
136	63	64°41'3	9° 0' ö.	0	1·0278	13·4	11·6	1·0268	1·02675	.	3·53	.	

137	68	64°44'1	8° 9' ö.	0	1·0277	13·0	11·6	1·0266	1·0266	.	3·51	.
138	73	64 46·5	7 28	0	1·0276	13·0	11·3	1·0265	1·0265	.	3·50	.
139		64 48	6 45	0	1·0277	13·0	11·5	1·0266	1·0266	.	3·51	.
140		64 48	6 26	0	1·0281	12·2	11·6	1·02685	1·0268	.	3·54	.
141		64 33	5 31	0	1·0278	14·2	11·8	1·0269	1·0269	.	3·55	.
142		64 4	5 35	0	1·0277	13·8	11·7	1·02675	1·0267	.	3·53	.
143		64 2	5 42	0	1·0277	13·8	12·0	1·02675	1·0267	.	3·53	.
144	89	64 1	6 7'5	0	1·0277	13·8	12·2	1·02675	1·0266	.	3·53	.
145		64 0	6 42	0	1·0279	12·0	11·4	1·0266	1·02665	.	3·51	.
146		63 48	6 42	0	1·0268	12·8	12·8	1·0257	1·0264	.	3·39	.
147		63 22	6 47	0	1·0259	12·8	.	1·0248	.	.	3·27	.
148		Stadt		0	1·0250	14·2	.	1·02415	.	.	3·19	.
149	94	59° 8'2	4°38	0	1·0259	12·0	9·8	1·0245	1·0248	.	3·23	.
150	94	59 8·2	4 38	145	1·0263	12·0	5·0	1·0249	1·0258	.	3·28	.
151	95	60 42·5	4 13·7	0	1·0254	12·9	9·4	1·0242	1·0245	.	3·18	.
152	95	60 42·5	4 13·7	175	1·0278	11·9	5·8	1·0264	1·0272	.	3·48	.
153		64 47	2 50	0	1·0276	12·7	9·4	1·0263	1·0267	.	3·47	.
154	96	66 8·5	3 0	0	1·0278	13·5	8·2	1·0266	1·0272	.	3·51	.
155	96	66 8·5	3 0	805	1·0275	14·9	— 1·1	1·0266	1·0280	.	3·51	.
156	97	66 2	4 21	683	1·0284	10·9	— 1·1	1·0268	1·0283	.	3·53	.
157	98	65 56	5 21	388	1·0278	13·0	— 1·0	1·02655	1·0280	.	3·50	.
158	99	65 51·5	6 25	213	1·0277	13·5	6·1	1·0265	1·0274	.	3·50	.
159	101	65 36	8 32	0	1·0276	12·6	9·4	1·0263	1·02665	.	3·47	.
160	101	65 36	8 32	223	1·0283	10·3	6·0	1·0266	1·0275	.	3·51	.
161	104	65 28	9 56	162	1·0282	11·4	6·5	1·0267	1·0275	.	3·52	.
162	124	66 41	6 59	0	1·02735	14·5	8·4	1·0264	1·0269	.	3·48	.
163	125	67 53	5 12	0	1·0282	10·1	7·0	1·0265	1·0272	1·957	3·50	3·54
164	125	67 53	5 12	700	1·0280	10·4	— 1·1	1·02635	1·0278	1·951	3·48	3·53
165	137	67 24	8 58	0	1·02745	9·9	8·2	1·0257	1·0263	.	3·39	.
166	137	67 24	5 58	400	1·0281	11·7	— 1·0	1·0266	1·0281	.	3·51	.
167	143	66 58	10 33	0	1·0273	10·7	8·2	1·0257	1·0262	1·899	3·39	3·44
168	143	66 58	10 33	189	1·0279	12·0	6·2	1·0265	1·0273	1·956	3·50	3·54

Nr.	Stations-Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	Abgelesenes spec. Gewicht	Temperatur unter der Ablesung	Temperatur im Meere $t°$	Spec. Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$	Spec. Gewicht bei $\frac{t°}{4°}$	Chlormenge	Salzmenge nach dem Aräometer	Salzmenge nach der Chlormenge	Anmerkungen
169		Hopen bei Bodö		0	1·0091*	11·7	.	1·0083	.	.	1·09	.	
170	152	67°18'	12°46'	0	1·0266	14·3	8·2	1·0256	1·0261	.	3·38	.	
171	152	67 18	12 46	70	1·0270	13·5	4·1	1·02585	1 0269	.	3·41	.	
172	152	67 18	12 46	125	1·0274	13·5	4·1	1·0262	1·0273	.	3·46	.	
173	162	68 23	10 20	795	1·0270	17·2	— 1·2	1·0266	1·0280	1·943	3·51	3·51	
174		Einfahrt zum Hasselfjord		0	1·0269	14·5	8·8	1·0259	1·0264		3·41	.	
175	171	69 18	14 29	0	1·0272	11·9	9·0	1·0258	1·0262	.	3·40	.	
176	171	69 18	14 29	642	1·0282	9·9	— 1·0	1·0265	1·0279	.	3·50	.	
177	176	69 18	14 32·7	0	1·0270	13·3	8·0	1·0258	1·0264	.	3·40	.	
178	179	69 32	11 10	0	1·0280	10·9	8·8	1·0264	1·0269	1·945	3·48	3·52	
179	179	69 32	11 10	1607	1·0282	9·7	— 1·2	1·0264	1·0279	1·935	3·48	3·50	
180	183	69 59·5	6 15	0	1·0279	13·3	8·6	1·0267	1·0272	1·952	3·52	3·53	
181	184	70 4	9 50	0	1·0280	12·6	7·6	1·0267	1·0273	1·943	3·52	3·51	
182	184	70 4	9 50	600	1·0279	12·8	0·0	1·0266	1·0280	1·928	3·51	3·49	
183	184	70 4	9 50	1547	1·02765	13·4	— 1·3	1·0265	1·0279	1·935	3·50	3·50	
184	187	69 51·5	14 41	1335	1·0276	15·2	— 1·1	1·02675	1·0282	1·933	3·53	3·50	
185	188	69 43	15 29	0	1·0278	13·2	9·0	1·0266	1·0270	1·939	3·51	3·51	
186	189	69 41	15 42	0	1·0275	13·2	9·6	1·0263	1·0266	1·923	3·47	3·48	
187	189	69 41	15 42	860	1·0279	12·9	— 1·1	1·0266	1·0281	1·931	3·51	3·49	
188	200	71 25	15 40·5	0	1·0282	9·9	7·8	1·0265	1·0271	.	3·50	.	
189	200	71 25	15 40·5	620	1·0285	9·4	— 1·4	1·0267	1·0281	1·949	3·52	3·53	
190	206	70 45	14 36	0	1·0282	9·5	8·2	1·0264	1·0270	1·945	3·48	3·52	
191	206	70 45	14 36	700	1·0285	8·7	— 0·7	1·0266	1·0280	1·945	3·51	3·52	
192	206	70 45	14 36	1248	1·0283	9·2	— 1·1	1·0265	1·0279	1·945	3·50	3·52	

193	Einfahrt zum Malangenfjord			0	.	.	.	.	.	1·744	.	3·15	
194	212	70 12·5	17 41	0	1·0255	21·7	7·2	1·0261	1·02675	1·895	3·44	3·43	
195	212	70 12·5	17 41	142	1·0272	17·6	5·8	1·02685	1·02775	1·940	3·54	3·51	
196	213	70 23	2 30	0	1·0277	14·2	8·2	1·0267	1·0272	1·956	3·52	3·54	
197	213	70 23	2 30	1760	1·0274	15·5	— 1·2	1·0266	1·02805	1·951	3·51	3·53	
198	215	70 53	2 0 w.	0	1·0276	14·9	8·0	1·0267	1·0273	1·945	3·52	3·52	
199	215	70 53	2 0	200	1·02755	15·2	2·8	1·0267	1·0279	1·945	3·52	3·52	
200	215	70 53	2 0	700	1·0276	14·3	— 0·6	1·0266	1·0280	1·935	3·51	3·50	
201	215	70 53	2 0	1665	1·0275	14·5	— 1·2	1·0265	1·02795	1·939	3·50	3·51	
202	217	71 0·5	5 8	0	1·0283	6·5	4·6	1·0262	1·0272	.	3·46	.	
203	Ostspitze von Jan Mayen			0	1·0280	4·0	3·0	1·02565	1·0268	.	3·38	.	
204	225	70 59	8 8	0	1·0278	9·2	3·4	1·0260	1·0271	.	3·43	.	
205	226	71 0	7 55	0	1·0277	10·5	3·0	1·0261	1·0272	1·893	3·44	3·42	
206	226	71 0	7 55	340	1·0282	9·1	— 0·6	1·02635	1·0278	1·936	3·48	3·50	
207	.	69 20	11 18	0	1·0276	12·8	4·3	1·0263	1·02745	1·925	3·47	3·48	
208	.	68 33	7 25	0	.	.	6·0	.	.	1·936	.	3·50	
209	243	68 32·5	6 26·5	0	1·0280	12·8	7·8	1·0267	1·0273	1·945	3·52	3·52	
210	243	68 32·5	6 26·5	600	1·02715	16·7	— 0·8	1·0266	1·0280	1·927	3·51	3·49	
211	243	68 32·5	6 26·5	1385	1·0286	5·7	— 1·3	1·0264	1·0278	1·940	3·48	3·51	
212	245	68 21	2 5	0	1·0280	13·4	9·0	1·0268	1·02725	.	3·53	.	
213	247	68 5·5	2 24 ö.	0	1·0278	13·8	9·4	1·0267	1·0271	1·954	3·52	3·53	
214	247	68 5·5	2 24	500	1·0278	13·1	— 0·4	1·0266	1·0280	1·927	3·51	3·49	
215	247	68 5·5	2 24	1120	1·0275	14·5	— 1·2	1·0265	1·02795	1·929	3·50	3·49	
216	249	68 12	6 35	1063	1·0274	15·4	— 1·3	1·0266	1·0280	1·937	3·51	3·50	
217	251	68 6·5	9 44	0	1·0276	13·9	13·2	1·0265	1·0262	1·927	3·50	3·49	
218	252	Südlich von Skraaven		0	1·0254	19·2	14·0?	1·0254	1·0249	1·820	3·35	3·29	
219	253	Skjärstadfjord		0	1·0178*	14·4	13·0	1·0173	1·0168	1·261	2·28	2·28	
220	253	"		263	1·02755	11·2	3·2	1·0260	1·02715	1·887	3·43	3·41	
221	254	67 27	13 25	0	1·0266	12·6	10·0	1·0253	1·0255	1·843	3·34	3·33	
222	254	67 27	13 25	70	1·0278	11·2	4·8	1·02625	1·0272	1·929	3·46	3·49	
223	254	67 27	13 25	140	1·0281	12·1	5·8	1·0267	1·0276	1·931	3·52	3·49	
224		Frohav		0	1·0262	12·0	.	1·0248	.	1·822	3·27	3·29	

Nr.	Stations-Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	Abgelesenes spec. Gewicht	Temperatur		Spec. Gewicht		Chlormenge	Salzmenge		Anmerkungen
						unter der Ablesung	im Meere $t°$	bei $\frac{17°5}{17°5}$	bei $\frac{t°}{4°}$		nach dem Aräometer	nach der Chlormenge	
225	255	68°12'3	15°40'	0	1·0262	14·3	10·7	1·0252	1·0253	.	3·32	.	
226	255	68 12·3	15 40	300	1·0280	12·9	6·5	1·0267	1·0275	.	3·52	.	
227	256	70 8·5	23 4	0	.	.	.	.	.	1·118	.	2·02	
228	256	70 8·5	23 4	225	1·0280	10·9	4·0	1·0264	1·0275	1·930	3·48	3·49	
229	258	70 12·6	23 2·5	0	1·0276	8·3	11·6	1·0257	1·0256	1·865	3·39	3·37	
230	258	70 12·6	23 2·5	230	1·0282	6·9	4·0	1·0261	1·0272	1·907	3·44	3·45	
231	259	70 48·9	25 59	80	1·0286	6·7	4·1	1·02645	1·0275	1·942	3·49	3·51	
232	261	70 47·5	28 30	0	1·0248	11·9	7·4	1·0234	1·0240	1·713	3·09	3·10	
233	261	70 47·5	28 30	127	1·0280	10·9	2·8	1·0264	1·0276	1·920	3·48	3·47	
234	262	70 36	32 35	0	1·0282	8·5	5·6	1·0263	1·0272	1·921	3·47	3·47	
235	262	70 36	32 35	148	1·0284	8·9	1·9	1·0265	1·0278	1·932	3·50	3·49	
236	263	70 44·5	34 14	121	1·0286	6·9	1·9	1·0265	1·02775	1·927	3·50	3·49	
237	264	70 56	35 37	0	1·0279	11·3	5·2	1·0264	1·0273	1·929	3·48	3·49	
238	264	70 56	35 37	86	1·0281	11·4	1·9	1·0266	1·03785	1·934	3·51	3·50	
239	268	71 36·5	36 18	0	1·0284	8·7	4·4	1·0265	1·02755	1·925	3·50	3·48	
240	268	71 36·5	36 18	130	1·0285	8·9	— 1·0	1·0266	1·0281	1·938	3·51	3·51	
241	270	72 27·5	35 1	0	1·0284	9·0	3·6	1·02665	1·0277	1·937	3·50	3·50	
242	270	72 27·5	35 1	136	1·0286	8·9	0·0	1·0267	1·0281	1·937	3·52	3·50	
243	272	73 10·8	33 3	113	1·0285	8·9	1·5	1·0266	1·0279	1·937	3·51	3·50	
244	273	73 25	31 30	0	1·0285	8·7	4·9	1·0266	1·0276	1·938	3·51	3·51	
245	273	73 25	31 30	197	1·0285	8·5	2·2	1·0266	1·0278	1·943	3·51	3·51	
246	275	74 8	31 12	0	1·0287	5·9	2·9	1·0265	1·0277	1·935	3·50	3·50	
247	275	74 8	31 12	147	1·0289	5·5	— 0·4	1·02665	1·02805	1·936	3·52	3·50	
248	278	74 1·5	22 15	0	1·0286	5·9	4·2	1·0264	1·02745	.	3·48	.	

249	278	74	1·5	22	15		230	1·0287	5·3	0·9	1·0264	1·0278	.	3·48	.
250	280	74	10·5	18	51		0	1·0282	9·3	1·2	1·0264	1·0277	.	3·48	.
251	280	74	10·5	18	51		35	1·0283	9·4	1·1	1·0265	1·0278	.	3·50	.
252	281	74	3	17	18		0	1·0285	8·9	4·6	1·0266	1·02765	1·967	3·51	3·56
253	281	74	3	17	18		115	1·0278	8·8	2·2	1·0268	1·0281	1·939	3·53	3·51
254	283	73	47·5	14	21		0	1·0282	11·3	7·2	1·0276	1·0274	1·938	3·52	3·51
255	284	73	1	12	58		0	1·0283	11·2	6·2	1·02675	1·0275	1·940	3·53	3·51
256	286	72	57	14	32		447	1·0284	9·5	— 0·8	1·0266	1·02805	.	3·51	.
257	289	72	42	20	18		0	1·0282	11·1	7·6	1·02665	1·0273	.	3·52	.
258	289	72	42	20	18		219	1·0282	11·1	2·0	1·02665	1·0279	.	3·52	.
259	291	71	54	21	57		0	1·0280	12·0	7·4	1·0266	1·02725	1·936	3·51	3·50
260	291	71	54	21	54		194	1·0284	10·5	3·0	1·02675	1·02795	1·944	3·53	3·52
261	293	71	7	21	11		0	1·0272	5·0	.	1·02495	.	1·909?	3·29	3·45
262	293	71	7	21	11		95	1·0276	5·0	.	1·0254	.	1·943	3·35	3·51
263	294	71	35	15	11		0	1·0272	4·9	.	1·02495	.	1·918	3·29	3·47
264	294	71	35	15	11		637	1·0284	7·1	— 1·2	1·0263	1·02775	1·934	3·47	3·50
265	295	71	59	11	40		0	1·0278	13·5	7·0	1·02665	1·02735	1·942	3·52	3·51
266	295	71	59	11	40		100	1·0283	10·1	3·2	1·0266	1·0278	1·942	3·51	3·51
267	295	71	59	11	40		600	1·0281	10·7	— 0·8	1.0265	1·0279	1·936	3·50	3·50
268	295	71	59	11	40		1110	1·0278	13·3	— 1·3	1·0266	1·02805	1·934	3·51	3·50
269	296	72	16	8	9		100	1·0286	7·1	3·1	1·0265	1·0277	1·944	3·50	3·52
270	296	72	16	8	9		600	1·0287	7·1	— 0·5	1·0266	1·0280	1·939	3·51	3·51
271	297	72	36·5	5	12		0	1·0284	5·9	4·8	1·0262	1·0272	1·928	3·46	3·49
272	297	72	36·5	5	12		1280	1·0286	5·0	— 1·4	1·0263	1·02775	1·926	3·47	3·48
273	298	72	52	1	51		0	1·0272	15·1	4·0	1·0263	1·0274	1·917	3·47	3·47
274	298	72	52	1	51		1500	1·0271	16·8	— 1·5	1·0266	1·0280	1·915?	3·51	.
275	299	73	10	2	14	w.	0	1·0269	13·7	3·6	1·0258	1·0269	1·888	3·40	3·42
276	300	73	10	3	22		0	1·0255	15·2	1·7	1·0247	1·0259	1·810	3·26	3·27
277	301	74	1	1	20		0	1·0263	14·3	2·2	1·0253	1·0265	1·837	3·34	3·32
278	302	75	16	0	54		0	1·0285	7·9	3·0	1·0265	1·0277	1·920	3·50	3·47
279	303	75	12	3	2	ö.	0	1·0283	6·5	3·3	1·02615	1·0273	1·914	3·45	3·46
280	303	75	12	3	2		150	1·0288	4·4	— 1·1	1·02645	1·0279	1·929	3·49	3·49

Nr.	Stations-Nr.	Breite	Länge von Greenwich	Tiefe engl. Faden	Abgelesenes spec. Gewicht	Temperatur unter der Ablesung	Temperatur im Meere $t°$	Spec. Gewicht bei $\frac{17°5}{17°5}$	Spec. Gewicht bei $\frac{t°}{4°}$	Chlormenge	Salzmenge nach dem Aräometer	Salzmenge nach der Chlormenge	Anmerkungen
281	304	75° 3'	4°51'	300	1·0273	14·9	— 0·8	1·0264	1·0278	1·929	3·48	3·49	
282	304	75 3	4 51	1735	1·0273	14·5	— 1·5	1·0263	1·02775	1·940	3·47	3·51	
283	305	75 1·5	7 56	0	1·0272	14·8	5·3	1·0263	1·0272	1·947	3·47	3·52	
284	306	75 0	10 27	0	1·0275	14·1	5·4	1·02645	1·0274	1·929	3·49	3·49	
285	306	75 0	10 27	1334	1·0272	14·9	— 1·3	1·0263	1·0277	1·920	3·47	3·47	
286	310	74 56	13 15	0	1·0274	14·7	5·5	1·0274	1·0274	1·936	3·49	3·50	
287	310	74 56	13 15	1006	1·0275	13·8	— 1·4	1·0264	1·0278	1·932	3·48	3·49	
288	316	74 56	16 29	0	1·0269	14·7	3·6	1·02595	1·02705	1·903	3·42	3·44	
289	316	74 56	16 29	129	1·0275	14·6	1·9	1·02655	1·0278	1·930	3·50	3·49	
290	321	74 57	19 30	25	1·0275	9·7	0·2	1·02575	1·0271	.	3·40	.	
291	323	72 54	21 51	0	1·0283	9·7	7·8	1·02655	1·0272	1·947	3·50	3·52	
292	323	72 54	21 51	223	1·0284	8·9	1·5	1·0284	1·0278	1·933	3·50	3·50	
293	326	75 32	17 50	0	1·0276	8·9	4·8	1·02575	1·0267	1·904	3·40	3·44	
294	326	75 32	17 50	123	1·0284	8·7	1·6	1·0265	1·0278	1·930	3·50	3·49	
295	328	75 42	15 39	0	1·0279	9·9	4·7	1·0262	1·0272	1·908	3·46	3·45	
296	328	75 42	15 39	200	1·0282	9·8	— 1·3	1·02645	1·0279	1·942	3·49	3·51	
297	331	75 51	13 5	0	.	.	.	.	.	1·935	.	3·50	
298	332	75 56	11 36	1149	1·0286	6·3	— 1·5	1·0264	1·0279	.	3·48	.	
299	334	76 13	14 0	0	1·0275	13·7	6·0	1·0264	1·0272	1·923	3·48	3·48	
300	334	76 13	14 0	403	1·0277	13·7	1·0	1·0266	1·0279	1·935	3·51	3·50	
301	335	76 17	14 39	0	1·0270	15·5	5·4	1·0262	1·0271	1·914	3·46	3·46	
302	335	76 17	14 39	179	1·0276	13·4	1·0	1·0264	1·0277	1·940	3·48	3·51	
303	339	76 30	15 29	0	1·0267	12·7	2·6	1·0254	1·0266	1·867	3·35	3·38	
304	339	76 30	15 29	37	1·0273	13·6	0·9	1·02615	1·0275	1·924	3·45	3·48	

305	342	76	33	13	18		0	1·0277	12·4	6·2	1·02635	1·0272	1·936	3·48	3·50
306	342	76	33	13	18		523	1·0277	12·2	— 1·0	1·0263	1·0277	1·933	3·47	3·50
307	344	76	42	11	16		0	1·0283	6·2	5·2	1·0261	1·0271	.	3·44	.
308	347	76	41	7	47		0	1·0277	11·3	4·4	1·0262	1·0272	1·924	3·46	3·48
309	347	76	41	7	47		1429	1·0278	11·6	— 1·3	1·0263	1·02775	1·935	3·47	3·50
310	349	76	30	2	57		0	1·0274	11·2	3·8	1·02585	1·0269	1·898	3·41	3·43
311	349	76	30	2	57		1487	1·0277	11·3	— 1·5	1·0262	1·0276	1·946	3·46	3·52
312	350	76	26	0	29	w.	0	1·0270	10·9	3·0	1·0254	1·0266	1·872	3·35	3·39
313	350	76	26	0	29		300	1·0279	10·9	— 1·1	1·0263	1·02775	1·922	3·47	3·48
314	350	76	26	0	29		1686	1·0276	10·8	— 1·5	1·0260	1·0274	1·916	3·43	3·47
315	352	77	56	3	29	ö.	0	1·0272	12·8	3·9	1·0259	1·0270	1·908	3·41	3·45
316	352	77	56	3	29		300	1·0274	14·0	— 0·8	1·0263	1·02775	1·928	3·47	3·49
317	355	78	0	8	32		0	1·0275	10·3	4·9	1·0258	1·0268	1·890	3·40	3·42
318	355	78	0	8	32		948	1·0280	9·9	— 1·3	1·0263	1·0277	1·927	3·47	3·49
319	357	78	3	11	18		0	1·0261	10·9	5·0	1·02455	1·02545	1·797	3·24	3·25
320	359	78	2	9	25		0	1·0280	5·3	4·3	1·02575	1·0268	.	3·40	.
321	359	78	2	9	25		416	1·0276	13·7	0·8	1·0265	1·0278	1·925	3·50	3·48
322	361	79	9	5	28		0	1·0278	11·5	4·2	1·0263	1·02735	1·906	3·47	3·45
323	361	79	9	5	28		905	1·0272	12·9	— 1·2	1·02595	1·02705	1·928	3·42	3·49
324	362	79	59	5	40		0	1·0274	13·0	5·2	1·02615	1·0271	1·917	3·45	3·47
325	362	79	59	5	40		459	1·0275	12·8	— 1·0	1·0262	1·0276	1·922	3·46	3·48
326	363	80	0	8	15		0	1·0276	10·9	4·6	1·0260	1·0270	.	3·43	.
327	363	80	0	8	15		260	1·0284	7·7	1·1	1·0264	1·0277	1·945	3·48	3·52
328	Bei den norw. Inseln						0	1·0283	4·1	2·7	1·02595	1·0271	.	3·42	.
329	Magdalenen-Bay						0	1·0268	12·3	2·2	1·02545	1·0266	.	3·36	.
330	368	78	49	8	20		0	1·0266	13·0	4·6	1·0254	1·02635	.	3·35	.
331	368	78	49	8	20		315	1·0286	8·5	1·6	1·0267	1·0280	1·936	3·52	3·50
332	.	78	34	9	22		0	1·0262	11·9	4·5	1·0248	1·0258	.	3·27	.
333	372	78	9	14	12		0	1·0258	5·0	4·1	1·0236	1·0246	.	3·11	.
334	373	78	10	14	26		0	1·0250	12·5	4·0	1·0237	1·0247	.	3·13	.
335	Mündung der Advents-Bay						0	1·0250	5·3	4·7	1·02285	1·0237	.	3·01	.

vorfindet. Selbst in dem eingeschlossenen Skjärstadfjord, dessen Oberflächenwasser besonders salzarm ist, wurde das specifische Gewicht am Grunde 1·0260 gefunden; mit einem Worte: Dichtigkeiten, wie die in den besprochenen Fällen abgelesenen, stehen in dieser Gegend der Küste vollständig ohne Seitenstück da.

Am natürlichsten liessen diese Unregelmässigkeiten sich durch die Annahme erklären, dass die Dichtigkeiten hier um 1·001 zu niedrig abgelesen wurden, da dieselben, um diesen Werth vermehrt, sich ziemlich genau, sowohl mit den in den betreffenden Wasserproben ausgeführten Chlorbestimmungen, als mit den Ergebnissen der umliegenden Punkte, in Einklang setzen lassen.

Sieht man von den drei erwähnten Observationen ab, und berechnet aus den übrigen die durchschnittliche halbe Differenz zwischen zwei an derselben Wasserprobe vermittelst der Chlorbestimmung und vermittelst des Aräometers ausgeführten Salzbestimmungen, so resultirt als Ausdruck für diese Mitteldifferenz der Werth 0·00904, oder man erhält unter der Voraussetzung, dass die Fehler in gleichem Grade von den Chlor-, wie von den Dichtigkeitsbestimmungen verursacht wurden, für den durchschnittlichen Fehler einer Dichtigkeitsbestimmung den Werth 0·000069 und für denjenigen einer Chlorbestimmung 0·005. Die Differenzen fallen, wie man sieht, bald nach der einen, bald nach der anderen Seite, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Chlormengen durchschnittlich einen etwas über 0·008% höheren Salzgehalt ergaben, als die Dichtigkeiten, was indessen fast ausschliessend den nördlich vom 75. Breitengrade ausgeführten Beobachtungen zuzuschreiben ist.

Ehe ich nun dazu übergehe, eine Uebersicht der Resultate zu geben, welche sich aus diesen Observationen ableiten lassen, wird es nothwendig sein, parenthetisch einige Bemerkungen über die Tiefen- und Temperaturverhältnisse des norwegischen Meeres in losen Umrissen einzufügen. Was zu dem Ende hier mitgetheilt wird, ist hauptsächlich einer von Professor Dr. Mohn verfassten Abhandlung entnommen, welche sich in „C. F. Schübelers Växtliv i Norge“ abgedruckt findet.

Die Tiefe in dem von der norwegischen Expedition untersuchten Meere, soweit dies im Westen einer Linie liegt, der von Spitzbergen nach dem nördlichen Norwegen gezogen gedacht

wird, ist in grösserem Abstande vom Lande überall über 1000 Faden und steigt in der Regel bis zwischen 1500 und 2000 Faden oder noch höhere Werthe. In der Strecke zwischen Beeren Eiland und Jan Mayen erhebt sich ein Rücken, auf welchem die Tiefe nicht 1500 Faden erreicht, während sich sowohl im Süden als im Norden desselben bedeutend grössere Tiefen, bis über 2000 Faden, vorfinden. Das Ostmeer, d. h. das Meer östlich von jener Linie zwischen Spitzbergen und Norwegen, ist überall sehr seicht, da die Tiefen hier nur an wenig Stellen 200 Faden überschreiten.

Die zahlreich ausgeführten Temperaturbeobachtungen zeigen, dass das Wasser in dem von der Expedition untersuchten Theile des Ostmeeres, mit Ausnahme seiner östlichsten und nördlichsten Regionen, von der Oberfläche bis zum Grunde Wärmegrade aufweist, wie dies auch der Fall ist mit dem Wasser der norwegischen Bänke, die an einzelnen Stellen sich in nicht unbedeutender Entfernung der Küste vorlagern. Ganz anders ist das Verhältniss in dem westlich gelegenen tieferen Meere, welches in Bezug auf seine Temperaturvertheilung naturgemäss in zwei Hauptregionen zerfällt, dem östlichen Theile mit dem nordwärts fliessenden, sogenannten Golfstrom, und dem westlichen, mit dem südwärts gehenden ostgrönländischen Polarstrome. Die Grenze dieser beiden Gebiete geht von Island aus nordwärts bis Jan Mayen und krümmt sich dann in einem Bogen auf der Süd- und Ostseite um letztere Insel herum und überschreitet den 71. Breitegrad in nordöstlicher Richtung, umgefähr bei 3° westlicher Länge. Von hier biegt sie nach Osten bis zum 7° östlicher Länge und verläuft dann in nördlicher und ein wenig westlicher Richtung bis nordwärts vom 80. Breitegrad.

In dem östlich von dieser Grenze gelegenen Theile des Meeres besitzt die Oberfläche eine verhältnissmässig hohe Temperatur, welche diejenige der Luft selbst, mitten im Sommer, übersteigt, und daran nehmen auch die zunächst an der Oberfläche liegengen Schichten insoferne Theil, als sie Wärmegrade zeigen, und die Temperatur 0° erst in einer Tiefe von ungefähr 500 Faden auftritt, von welcher Tiefe an die Temperatur gleichmässig und langsam bis auf ungefähr —1·3° am Meeresgrunde herabsinkt.

Im ostgrönländischen Kaltwasserstrome ist dagegen die Temperatur schon an der Oberfläche sehr niedrig, doch im

Sommer bei eisfreiem Wasser überall über 0°, während sie bereits in der Tiefe von wenigen Faden und von da an bis zum Boden sich unter 0° hält.

In Bezug auf den Salzgehalt des Oberflächenwassers ist auf die Karte Nr. 1 zu verweisen, auf welcher man eine ziemliche Menge der Zahlen eingezeichet findet, welche sich als Mittel für die aus den Chlor- und Dichtigkeitsbestimmungen berechneten Salzgehalte ergeben. Nach diesen Beobachtungen sind dann die Grenzen für 3·55, 3·50, 3·45 und 3·40% Salz in der Gestalt eingezeichnet, wie man dieselbe für die Sommermonate annehmen darf.

Die Karte zeigt, dass der von Süden in das norwegische Meer einströmende Wärmewasserstrom, Wasser von ziemlich hohem Salzgehalte mitführt. Letzterer steigt in den südlichen Gegenden auf beiden Seiten der Færörinseln bis 3·55% oder darüber. Von hier aus setzt der Strom sich in nördlicher Richtung mit etwas geringerem Salzgehalte (ungefähr 3·525%) bis in die Nähe von Beeren Eiland fort, um sich dann zu theilen und einen Arm nach Osten in das Ostmeer hineinzusenden, während ein zweiter in nördlicher und etwas westlicher Richtung an der Westküste Spitzbergens vorbeifliesst. In dem nach Osten sich wendenden Zweige sinkt der Salzgehalt sehr langsam und gleichmässig, bis er an der Grenze des von der Expedition untersuchten Gebietes 3·50% erreicht, während derselbe in dem nordwärts fliessenden Arme sehr schnell, sogar bis unter 3·45% heruntergeht, um sich jedoch an der Nordwestküste Spitzbergens wieder bis etwas über 3°45% zu erheben.

Jener geringe Salzgehalt, wie derselbe westlich von Spitzbergen in der Oberfläche gefunden wurde, ist wahrscheinlich nur eine der wärmeren Jahreszeit eigenthümliche Erscheinung und aus der grossen Menge Süsswassers zu erklären, die dann von den mächtigen Eis- und Schneegletschern Spitzbergens sich in das anstossende Meer ergiesst.

Der Einfluss des solchergestalt von den Küsten ausgehenden Süsswassers beschränkt sich indessen hauptsächlich auf die obersten Schichten, da es sowohl aus diesen, wie aus früher publicirten Untersuchungen derselben Art mit Bestimmtheit hervorgeht, dass eine über salzhaltigerem Wasser gelagerte salzärmere Oberflächenschichte auffallend lange sich verhältnissmässig ungemischt zu erhalten vermag, so dass die von der Küste herrührende Verdünnung der Oberfläche oft 30 bis 40 Meilen in die See hinaus nachzuweisen ist, während man am Meeresgrunde in der Nähe des Landes, ja sogar in dem Inneren des Fjords ein sehr salzhaltiges Wasser finden kann. Diese Eigenthümlichkeit tritt sehr scharf in Nr. 1—8[1]

[1] Diese Observationen können ausserdem auch als ein Beweis für die Vorzüglichkeit des von Ekman angegebenen Wasserholers dienen, der bei dieser Gelegenheit benützt wurde.

der Observationsreihe hervor, da der Salzgehalt hier von der Oberfläche bis zur Tiefe von 1 Faden mit über 1% zunimmt, während derselbe später ziemlich gleichmässig mit nur 0·06% für jeden neuen Faden der Tiefe wächst. Die auf den Bänken Spitzbergens angestellten Beobachtungen zeigen übrigens auch ganz, wie zu erwarten, dass das Wasser dort am Meeresgrunde in einigem Abstande vom Lande einen Salzgehalt besitzt, der an bestimmten Stellen sogar bis über 3·50% hinaufgeht.

An beiden Seiten des mitten durch das norwegische Meer fliessenden salzigen Oberflächenstromes, sinkt der Salzgehalt sowohl in der Richtung nach der norwegischen Küste hin, als auch auf der den ostgrönländischen Polarstrome zugewendeten Seite. Diese Verminderung des Salzgehaltes ist aber in Folge der statthabenden Stromverhältnisse keineswegs gleichmässig und regelmässig.

So fliesst ein wenig salzhaltiger Oberflächenstrom von der Nordsee aus in nördlicher Richtung längs der norwegischen Westküste, bis derselbe beim 62. Breitegrad, wo die Küste sich nach Nordost umbiegt, letztere verlässt und seinen Weg in nördlicher Richtung weiter fortsetzt, bis seine Wirkungen sich in ungefähr 40 Meilen Abstand vom Lande unter der Hand verlieren. Ein ähnlicher, nur weniger ausgeprägter Küstenstrom geht von Westfjord aus und erstreckt sich gleichfalls ziemlich weit in das Meer hinaus, ehe sein Einfluss auf den Salzgehalt der Oberfläche vollständig verschwindet. Zwischen diesen beiden Küstenströmen drängt sich ein schmaler Arm des salzigeren oceanischen Wassers hinein, bis in verhältnissmässig geringem Abstande vom Lande, wo derselbe sich sehr scharf von dem dort das Ufer umspülenden, bedeutend salzärmeren Wasser abhebt. Sonst hält sich die Grenze des salzigeren Oberflächenwassers ziemlich ferne von der Küste mit Ausnahme einer ganz kurzen Strecke unter dem 70. Breitegrade, wo dieselbe dicht unter das Land sich hineinbiegt.

Diese Verdünnung des Oberflächenwassers, die überall an der norwegischen Küste sich geltend macht, ist nirgends von einer beachtenswerthen Verrückung der Oberflächentemperatur begleitet.

Die Verminderung des Salzgehaltes ist hier offenbar dem von den Küsten ausgehenden Flusswasser zuzuschreiben. Letzteres besitzt in den Sommermonaten einen nicht unbedeutenden Wärmegrad, so dass man in dem am meisten hervortretenden Uferstrome längs der norwegischen Westküste sogar eine etwas höhere Oberflächentemperatur antrifft, als an nahegelegenen Punkten. Ganz anders liegen die Verhältnisse auf der dem ostgrönländischen Polarstrome zugewendeten Seite des Golfstroms, wo das Wasser der Oberfläche nicht durch warmes Flusswasser, sondern durch das aus geschmolzenem Treibeise sich bildende, stark abgekühlte Süsswasser verdünnt wird, und es ist deshalb hier eine durchgehende Regel, dass ein Herabgehen des Salzgehaltes beständig von einer entsprechenden Senkung der Oberflächentemperatur begleitet ist. Die Grenze des salzigeren Wassers an der Oberfläche folgt daher auf dieser Seite häufig der Grenze des Polarstromes, aber auch da, wo beide auseinander gehen, treten doch immer beim

Übergange von salzigerem Wasser zum süsseren, gleichzeitig recht deutliche Variationen in der Temperatur auf, die mit denen des Salzgehaltes in gleicher Richtung gehen.

Dass die Oberflächentemperatur sinkt, wenn man die Grenze von 3·50% Salz überschreitet oder ihr sich nähert, zeigen die Beobachtungen Nr. 115 bis 120 und Nr. 207 bis 209.

Im eigentlichen Polarstrome wurde der Salzgehalt der Oberfläche in einigem Abstande von der Grenze gewöhnlich sehr niedrig gefunden, nur an einer Stelle tritt in Bezug hierauf eine Ausnahme von der allgemeinen Regel ein, insoferne sich, ungefähr unter dem 75. Breitegrad, eine schmale Zunge mit Wasser von höherem Salzgehalte in den Polarstrom hineinstreckt, ohne jedoch eine wesentliche Erhöhung der Oberflächentemperatur veranlassen zu können. Als eine Eigenthümlichkeit, welche Erwähnung verdient, ist dabei anzuführen, dass Professor Dr. G. O. Sars, welcher auf den verschiedenen Fahrten der Expedition regelmässig das Thierleben der Oberfläche der Untersuchung unterwarf, gerade an diesem Punkte, tief im Innern des Polarstromes, die für das warme Wasser des atlantischen Oceans eigenthümlichen Thierformen wiederfand, während dieselben sonst nirgends, in dem ostgrönländischen Kaltwasserstrome beobachtet wurden.

Im Bezug auf die Salzmengen der grösseren Tiefen ist auf die Karte Nr. 2 zu verweisen, auf welcher in gleicher Weise, wie oben, der Salzgehalt eingezeichnet worden ist, sowohl der am Meeresgrunde beobachtete, als auch der intermediären Tiefen zugehörige, in so weit, als bei letzteren die Beobachtungen sich auf Punkte beziehen, die so tief unter der Oberfläche liegen, dass die Temperatur derselben Kältegrade aufweist. Wo eine Observation einer intermediaren Tiefe angehört, wird dies auf der Karte durch eine unterstrichene Zahl angedeutet.

Sieht man ab von vereinzelten, in der Nähe der Küsten oder an seichten Meeresstellen geschöpften Wasserproben, so variirt der Salzgehalt in den grösseren Tiefen zwischen 3·59 und 3·45%, und es sind also auch hier Differenzen nachweisbar, wenn dieselben auch geringer sich zeigen, als die der Oberfläche.

Um diese in der Tiefe auftretenden Differenzen auf übersichtliche Weise zu markiren, habe ich die verschiedenen Wassersorten unter drei verschiedene Gruppen gebracht:

1. welche alle die Wassermassen umfasst, deren Salzgehalt 3·50% oder darunter beträgt,
2. welche die Wassermassen umfasst, deren Salzgehalt zwischen 3·50 und 3·55% liegt, und
3. welche die Wassermassen umfasst, deren Salzgehalt 3·55% übersteigt.

Diese verschiedenen Wassersorten sind auf der Karte in folgender Weise abgegrenzt.

Die Grenze zwischen den der 1. und den der 2. Gruppe angehörenden Partien ist durch zwei paralell laufende Linien (=========) bezeichnet, von welchen die aus Strichen bestehende auf der Seite liegt, wo man den niedrigeren Salzgehalt findet, während die punktirte sich den Wassermassen zuwendet, deren Salzgehalt zwischen 3·50 und 3·55% liegt.

Eine kleine unter die 3. Gruppe sich einordnende Partie auf dem südlichen Theile der Karte wird durch eine einfache punktirte Linie begrenzt.

Bei der Zeichnung der Karte hat man auf die Verhältnisse in der unmittelbaren Nähe der Küste keine Rücksicht genommen.

Die unregelmässige Vertheilung des Salzgehaltes der grösseren Tiefen, wie sie auf der so gezeichneten Karte zum Ausdrucke kommt, muss unzweifelhaft als eine sehr auffallende Erscheinung bezeichnet werden. Dass die Salzmengen auf den Bänken und in dem südlichen Theile des Ostmeeres fast ganz genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man in den wärmeren, auf der Oberfläche fliessenden atlantischen Wässern findet, kann nichts überraschendes haben. Das Meer ist an diesen Stellen sehr untief, und das in demselben strömende Wasser besitzt überall eine Temperatur von über 0° und muss darum auch am natürlichsten dem nordwärts fliessenden atlantischen Strome (Golfstrome) zugeschrieben werden, mit dem es den auch selbstverständlich den höheren Salzgehalt theilt. In Bezug auf die grösseren Tiefen würde man indessen a priori ein anderes Resultat erwarten. Die Temperatur liegt hier ohne Ausnahme unter 0°, an den meisten Stellen sogar unter —1° und es würde darum am nächsten liegen, dem Wasser dieser Regionen polaren Ursprung zuzuschreiben. Es ergibt sich indessen mit Gewissheit aus allen mir bekannten Untersuchungen über den Salzgehalt der verschiedenen Meere, dass die von arktischen Gegenden ausgehenden Strömungen ohne Ausnahme Wasser von geringerem Salzgehalte führen, als die von milderen Gegenden ausgehenden Warmwasserströme; und man würde darnach die Erwartung hegen dürfen, in den tieferen und kälteren Schichten des hier untersuchten Meeres eine Wassermasse vorzufinden, welche weniger gesalzen wäre, als die augenscheinlich südlichen Gegenden entstammenden Gewässer der Oberfläche und der zunächst unter derselben liegenden Schichten. Der wirkliche Thatbestand ist demungeachtet der gerade entgegengesetzte, insoferne das in

den tiefer liegenden Schichten sich bewegende Wasser über weite Strecken hin einen Salzgehalt nachweist, der ziemlich genau dem entspricht, welchen man in dem atlantischen Oberflächenstrome beobachtet.

Aus diesem Grunde sowohl, wie auch aus noch anderen Gründen, die weiter unten angeführt werden sollen, sehe ich mich zu der Annahme getrieben, dass das Wasser der grösseren Tiefen in den Regionen, welche auf der Karte als salzreichere angegeben sind, entweder ausschliesslich sich aus wärmeren Gegenden herschreibt, oder wenigstens und unter allen Umständen mit derartigem Wasser so gemischt ist, dass das Ganze dadurch einen deutlich atlantischen Charakter erhält, während das Wasser in den als salzärmer bezeichneten Strecken durch mehr oder wenige scharf ausgeprägte Merkmale seinen polaren Ursprung verräth.

Stellt man die Frage, in welcher Weise die oberen Schichten auf den Meeresgrund hinabgerathen, so dürfte sich dieselbe kaum anders beantworten lassen, als wenn man annimmt, dass das atlantische Wasser unter beständiger Abkühlung durch das eiskalte Wasser hindurchsinkt und dieses verdrängt, und unter allen Umständen scheint es ausgemacht, dass man für den abgegrenzten, im Osten von Jan Mayen liegenden Meeresstrich keine andere Vorgangsweise annehmen kann. Dass aber die wärmere Wassermasse in solcher Weise durch die kältere hindurchsinken sollte, könnte freilich beim ersten Anblicke als eine mit den bekannten Naturgesetzen unvereinbare Annahme sich darstellen wollen, da man zunächst glauben möchte, dass das längs der Oberfläche strömende atlantische Wasser in Folge seiner höheren Temperatur auch specifisch leichter sein müsste, als das in Übereinstimmung mit seinem niedrigeren Temperaturgrade stark verdichtete Bodenwasser. Um jeden Zweifel in dieser Beziehung zu entfernen, enthält die vorher wiedergegebene Tabelle eine Rubrik für das specifische Gewicht der Wasserproben bei der im Meere an Ort und Stelle beobachteten Temperatur und im Vergleiche mit reinem Wasser von 4°. Mit Hilfe der dort berechneten Zahlen kann man mit Leichtigkeit die Variationen des specifischen Gewichtes in seiner Abhängigkeit von der Tiefe studiren, und dieselben sich so zur Anschauung bringen, wie dieselben sich im Meere in Wirklichkeit vorfinden müssen, wenn man die durch

die Zusammendrückbarkeit des Wassers in grossen Tiefen verursachte Verdichtung ausser Augen lässt.

Die Region, welche in diesem Betracht uns am meisten interessirt, ist diejenige, in welcher an der Oberfläche und in den ihr zunächst liegenden Schichten ein bestimmt ausgeprägter atlantischer Warmwasserstrom nachzuweisen ist, d. h. mit anderen Worten: die Region, welche ziemlich genau mit dem Theile des Meeres zusammenfällt, welcher südlich von der Island mit Beeren Eiland verbindenden Linie liegt, wobei jedoch die Norwegen zunächst anliegende Partie abzurechnen ist, weil hier die von den Küsten ausgehende Verdünnung sich geltend macht. Gruppirt man die in diesem Gebiete erhaltenen Beobachtungen über den Salzgehalt und das specifische Gewicht — letzteres auf die Temperatur des Meeres und den Druck einer Atmosphäre reducirt, — so erhält man folgendes Resultat.

Tiefenintervalle	Mittlere Tiefe	Mittlerer Salzgehalt	Mittleres specifisches Gewicht bei der Meerestemperatur
Englische Faden		%	
0	0	3·526	1·02688
0—300	167	3·514	1·02782
300—600	502	3·521	1·02812
600—1000	681	3·513	1·02802
1000—1500	1203	3·506	1·02800
unter 1500	1688	3·507	1·02800

Die in dieser Tabelle für den Salzgehalt der obersten, zwischen 0 und 300 Faden Tiefe liegenden Schicht auftretende Zahl ist indessen ohne Zweifel zu niedrig, da ein unverhältnissmässig grosser Theil der Beobachtungen in diesem Tiefenintervalle dem Ostmeere angehört, dessen Salzgehalt überall kleiner ist, als der des centralen und südlichen Theiles unseres Arbeitsfeldes. Die Observationen, welche bei dieser Tiefe in grösserem Abstande von der Küste angestellt wurden, deuten darauf hin, dass der Salzgehalt dort ziemlich genau demjenigen entspricht, der an denselben Stellen an der Oberfläche gefunden wurde. Diese aus der geographischen Vertheilung der Beobachtungen in geringeren Tiefen resultirende Unsicherheit übt indessen keinen

wesentlichen Einfluss auf den als Mittel aus den specifischen Gewichten sich ergebenden Zahlenwerth, da die in den nördlichen Gegenden aus der Abnahme des Salzgehaltes folgende Verminderung des specifischen Gewichtes so gut wie vollständig durch die Vermehrung desselben, in Folge der dort herrschenden niederen Temperatur, ausgeglichen wird.

Es zeigt sich also, dass die Differenzen zwischen dem Salzgehalte der atlantischen Oberflächenschicht und demjenigen der auf dem Boden ruhenden eiskalten Wassermasse durchschnittlich nur sehr geringfügig sind, obwohl sie an den Punkten, wo das Wasser in den tieferen Schichten überwiegend polaren Charakter trägt, sich leichtlich mehr geltend machen dürften. Diese Differenzen von ungefähr 0·02% sind jedoch mehr als genügend, um in den untersten, am meisten abgekühlten Schichten des atlantischen Wassers, wie die Tabelle nachweist, ein zwar schwaches, aber doch sehr deutliches Maximum des specifischen Gewichtes hervorzurufen, und zwar ist dies hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass des Meereswasser bei einer Abkühlung unter den Nullpunkt sich seinem Dichtigkeitsmaximum nähert, in dessen Nachbarschaft die schon von vornherein unbedeutenden Variationen der Temperatur nur von fast verschwindend kleinen Veränderungen des Volumens begleitet werden, so dass unter diesen Verhältnissen eine an sich geringe Vermehrung des Salzgehaltes einen grösseren Einfluss auf die Dichtigkeit üben muss, als eine ziemlich bedeutende Änderung in der Temperatur.

Somit liegt aber, nach dem eben Gesagten, in der Vertheilung des specifischen Gewichtes nach den verschiedenen Wasserschichten so durchaus kein Grund, um die vorher gemachte Annahme von einem Durchsinken der atlantischen Gewässer durch das kalte Polarwasser zu beanständen, dass man vielmehr gerade aus diesen Dichtigkeitsverhältnissen zu ähnlichen Schlüssen sich getrieben sieht, es müsste denn sein, dass die anderen im Meere herrschenden Strömungen einem solchen Herabsinken entgegen wirkten. Man denke sich z. B. im Meere zwei nebeneinander liegende Wassersäulen von 2000 Faden Tiefe, in welchen man die Variation der Temperatur nach der Tiefe der Einfachheit wegen dieselbe sein liesse, während man bei der ersten von oben bis unten den gleichen Salzgehalt von 3·52%

voraussetzte, bei der anderen aber demselben in dem Intervalle zwischen der Oberfläche bis 500 Faden Tiefe den Werth 3·52% und von 500 bis 2000 Faden den Werth 3·50% beilegte, wie solches nach den Observationen an einzelnen Stellen des untersuchten Meeres wirklich dem Thatbestande zu entsprechen scheint. Es wird denn unmittelbar einleuchtend sein, dass eine solche Vertheilung des Salzgehaltes ein Herabsinken des Wassers in der ersten Säule zur Folge haben wird, welches demgemäss genöthigt ist, sich auf dem Meeresboden auszubreiten und das umliegende specifisch leichtere Wasser zu verdrängen. Die Geschwindigkeit, mit welcher eine derartige Bewegung vor sich geht, wird sich natürlich nach der Differenz zwischen den von den beiden Säulen in gleichem Niveau geübten Druck richten müssen; eine Differenz, welche im angenommenen Falle am Meeresboden bei 2000 Faden Tiefe nach meiner Berechnung ungefähr einer Quecksilbersäule von 32 Mm. entsprechen würde.

Zur näheren Begründung der oben aufgestellten Hypothese, nach welcher die auf der Karte als salzreicher bezeichneten Wassermassen atlantischen Ursprung haben sollten, können aber auch noch die in einer früheren Abhandlung[1] beschriebenen Beobachtungen über die im Seewasser enthaltenen Stickstoffmengen angewendet werden, wie das schon am betreffenden Orte lose angedeutet wurde.

Wie bekannt, herrschte in früheren Zeiten die Anschauung, dass die im Meereswasser der grösseren Tiefen enthaltene Luftmenge in Folge des dort herrschenden ungeheuren Druckes eine unverhältnissmässig grosse sein müsse. Die Irrthümlichkeit dieser Annahme ist jedoch durch die späteren Untersuchungen vollständig nachgewiesen. Es liegen freilich Beobachtungen der englischen Challengerexpedition vor, nach welchen die in der heissen Zone vom Meeresgrunde aufgenommenen Wasserproben, wenn man dieselben einige Zeit hinstehen liess, Übersättigungsphänomene zeigten, aber dies ist ja keineswegs schwer zu verstehen, wenn man nur daran denkt, dass das Wasser der grösseren Tiefen sogar in der Aequatorialgegend sehr nahe Eiskälte besitzt. Es liegt nämlich in der Natur der Sache, dass die einer so niedrigen Temperatur entsprechenden Luftmengen nicht mehr vom Wasser festgehalten werden können, wenn dieses

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F. 19—422.

nach längerem Hinstehen die höhere Lufttemperatur der tropischen Gegenden angenommen hat. Am deutlichsten sprechen die auf der norwegischen Expedition ausgeführten Luftbestimmungen dafür, dass die Zunahme des Druckes in der Tiefe keinen irgendwie nachweisbaren Einfluss auf die Menge der im Seewasser enthaltenen Luft ausüben kann. Nimmt man nämlich die Mittel aus den Tiefen, den Temperaturen und den Stickstoffmengen für sämmtliche, von Punkten unter der Oberfläche herrührenden Wasserproben, mit welchen auf dieser Expedition Luftbestimmungen ausgeführt wurden, so bekommt man zu einer Mitteltiefe von 693 Faden eine mittlere Temperatur —0·05° und einen mittleren Stickstoffgehalt von 13·99 CC per Litre, mit anderen Worten: das Wasser der Tiefe enthält durchschnittlich beinahe 0·5 CC Stickstoff weniger, als es bei derselben Temperatur und nur einer Atmosphäre Druck würde auflösen und festhalten können.

Wenn man sich vergegenwärtigt, dass es sich hier in den Meerestiefen nicht um Druckunterschiede von nur einigen, sondern um den von hunderten von Atmosphären handelt, so müsste man doch erwarten dürfen, dass der Einfluss dieser Druckdifferenzen (wenn derselbe überhaupt eine Rolle spielt) sich durch Unregelmässigkeiten von nachweisbarer Grösse an den Tag legen würde. Da dies aber nicht im geringsten der Fal list, so ist man doch gewiss im vollsten Masse zu dem Schlusse berechtigt, dass der Druck nicht das Vermögen besitzt, die Luftmengen in den grösseren Tiefen in irgend merkbarer Weise aufzuhäufen.

Auf der anderen Seite muss man aber vernünftigerweise doch annehmen, dass das Wasser der tieferen Schichten auch nichts von seinem Luftgehalte wird abgeben können, da es ja in Folge des herrschenden Druckes weit grössere Luftmengen würde aufnehmen können, als man je in demselben gefunden.

Die nächstliegende Folgerung aus den Beobachtungen der späteren Zeit über diesen Gegenstand dürfte deshalb die sein, dass eine Wasserprobe, so lange dieselbe sich unter der Oberfläche befindet, unveränderlich dieselbe Luftmenge oder richtiger Stickstoffmenge [1] bewahrt, welche sie damals absorbirt hatte als,

[1] Die absorbirte Sauerstoffmenge ist nämlich in gewissem Grade vom Thierleben und anderen Zufälligkeiten abhängig, so dass es wohl das richtigere sein wird, hier ebenso wie in der früheren Abhandlung die Stickstoffmenge als Mass der gesammten Luftmenge anzuwenden.

sie zum letzten Male an der Oberfläche sich befand und der freien Einwirkung der Luft ausgesetzt war.

Nun ist aber die Luftmenge, welche das Seewasser aus der Atmosphäre aufnimmt, hauptsächlich von der Temperatur abhängig, da die Variationen des Barometerstandes grösseren Temperaturveränderungen gegenüber nur eine untergeordnete Bedeutung haben. Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass die Wassermassen, welche ihre Luftmenge unter warmen Himmelsstriche absorbirt haben, verhältnissmässig luftarm sein müssen, während diejenigen, welche ihren Luftgehalt in den arktischen Gegenden aufgenommen haben, viel grössere Luftmengen enthalten werden, und man wird darum gerade in den auf der Expedition ausgeführten Gasanalysen ein vorzügliches Mittel besitzen, zur Prüfung der oben aufgestellten Hypothese, gemäss welcher einzelne Regionen der eiskalten Tiefen mit Wasser angefüllt sind, dem wenigsten theilweise ein atlantischer Ursprung zuzuschreiben ist.

Um den Ausfall einer solchen Controle zu veranschaulichen, habe ich die Karte Nr. 3 entworfen, auf welcher ich, nach demselben Principe, wie bei der Zeichnung der Karte Nr. 2, die in der Tiefe gefundenen Stickstoffmengen in CC per Litre eingetragen habe, nachdem dieselbe auf 0° und 760 Mm. Druck reducirt waren. Neben diesen Zahlen des Stickstoffgehaltes sind zugleich die Temperaturen angeführt, bei welchen das Meereswasser eine solche Stickstoffmenge absorbirt, wie ich dieselben, bis auf den nächstliegenden ganzen Grad, nach der aus den früher beschriebenen Versuchen abgeleiteten Formel:

$$N = 14{\cdot}4 - 0{\cdot}23\, t°$$

berechnet habe. Es versteht sich von selbst, dass diese Temperaturen keinen Anspruch auf einen grösseren Grad von Genauigkeit machen können, da ein verhältnissmässig kleiner Fehler in der Stickstoffbestimmung einen sehr grossen Fehler in der daraus berechneten Temperatur zur Folge hat. Man findet solchergestalt, einige Observationen, welche die Temperatur —4° ergaben, eine Temperatur, die meines Wissens nicht im Meere beobachtet ist. Dies wird indessen noch weniger auffallend erscheinen, wenn man beachtet, dass Seewasser von —2° bei 780 Mm. Barometerstand eine Stickstoffmenge absorbirt, welche

ziemlich genau die Höhe erreicht, welche in den äussersten Fällen gefunden ist.

Ebenso wie auf der Karte Nr. 2 sind auch auf der Karte Nr. 3 die verschiedenen Wassersorten in 3 Gruppen eingetheilt.

1. welche alle die Partien umfasst, deren Stickstoffgehalt 14·4 CC per Liter überschreitet.
2. welche die Partien umfasst, deren Stickstoffgehalt zwischen 14·4 und 12·5 liegt, und
3. welche die Partien umfasst, deren Stickstoffgehalt 12·5 nicht erreicht.

Die Grenze zwischen den zur 1. und den zur 2. Gruppe gehörenden Wassermassen ist auch hier durh eine doppelte Linie angedeutet, deren punktirte Seite sich den Partien zukehrt, bei welchen der Stickstoffgehalt zwischen 14·4 und 12·5 liegt, während die aus Strichen zusammengesetzte Linie sich den Wassermassen anschliesst, deren Stickstoffgehalt 14·4 CC überschreitet.

Ebenso findet man auch auf dem südlichen Theile dieser Karte eine kleinere Partie, deren Stickstoffgehalt unter 12·5 herabgeht, durch eine einfache punktirte Linie umschlossen.

Auf die Verhältnisse in der unmittetbarsten Nähe der Küsten ist bei der Zeichnung dieser Karte ebenfalls keine Rücksicht genommen.

Die Bedeutung dieser Grenzlinien für die Beantwortung der Frage, ob eine Wasserprobe atlantischen oder polaren Charakter trägt bleibt hier natürlich dieselbe wie bei der Karte Nr. 2, da man annehmen muss, dass die Wassermassen, welche einen hohen Stickstoffgehalt besitzen, diesen bei einer niedrigen Temperatur absorbirt haben, und somit am natürlichsten als von polarer Herkunft anzusehen sind, während auf der anderen Seite die stickstoffärmeren Wasserproben, die bei einer höheren Temperatur gesättigt sind, wahrscheinlich aus atlantischen Gegenden herstammen werden.

Bei Vergleichung der Karten Nr. 2 und 3 wird es augenblicklich in die Augen fallen, wie der Verlauf der Grenzlinien auf beiden in allem Wesentlichen eine überaus grosse Übereinstimmung zeigt, die an vielen Punkten fast in Congruenz übergeht, obwohl man bei genauerer Betrachtung freilich auch bemerken wird, dass diese Gleichheit sich nicht bis auf alle Details erstreckt, wie dies ja auch von vornherein nicht zu erwarten war. Bei der geringen Anzahl der Beobachtungen wird es nämlich sehr schwierig, die Grenzen auf der Karte Nr. 3 genau zu bestimmen; es findet sich sogar hier, um den 65. Breitegrad herum, ein grösserer Meeresstrich, über den man nichts mit Gewissheit ausmachen kann, da gerade von den Luftproben, die dazu bestimmt waren, diese Lücke zu füllen, bei der Analyse ein Theil verloren ging, so dass die gesammte Luftmenge der-

selben leider nicht ermittelt werden konnte. Ausserdem sind die Observationsfehler sowohl bei den Salz- als bei den Stickstoffbestimmungen immer noch von solcher Grösse, dass dieselben im Vergleiche mit den kleinen Differenzen, auf deren Nachweis es hier ankommt, leicht hie und da sich geltend machen und Abweichungen veranlassen können, die bei durchaus genauen Beobachtungen von selbst verschwinden würden.

Mag man nun aber auch diesen Unterschieden der beiden Karten ein noch so grosses Gewicht beilegen, so ist es doch unläugbar, dass dieselben blos als Ausnahmen auftreten, während die weitaus vorwiegende Regel in einer so ausgeprägten Übereinstimmung besteht, dass dieselbe nicht ohne weiters dem Zufall zugeschrieben werden kann. Es existirt unwidersprechlich eine an manchen Punkten fast an Proportionalität grenzende Gesetzmässigkeit in den Verhältnissen zwischen den Salzgehalten und den Stickstoffmengen, für welche sich wohl kaum in anderer Weise eine Erklärung geben lassen dürfte, wenn man nicht auf die oben aufgestellte Hypothese zurückgehen will, der man, nach dem Gesagten, jedenfalls einen ziemlich grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zugestehen muss, da dieselbe durch jene zwei, voneinander vollkommen unabhängige und unter sich ungleichartige Observationsreihen, die doch in allem Wesentlichen dasselbe Resultat ergaben, eine beachtenswerthe Unterstützung erhält.

Die, meines Erachtens, grösste Schwierigkeit bei dieser Hypothese besteht darin, eine Erklärung dafür zu geben, wie das in den grossen Tiefen strömende atlantische Wasser die niedrige Temperatur angenommen hat, welche demselben nach den Beobachtungen eignet. Hierfür dürfte sich indessen doch wohl ein annehmbarer Grund anführen lassen, wenn man nur bedenkt, wie der warme, vom Süden herkommende atlantische Strom, während er über das ihm untergelagerte, sehr kalte Wasser hinfliesst, jedenfalls in seinen unteren, der kalten Unterlage benachbarten Schichten einer sehr starken Abkühlung ausgesetzt ist, und erst durch diese Abkühlung bis auf ungefähr 0° die Höhe des specifischen Gewichtes erreicht, welche die unentbehrliche Bedingung dafür darbietet, dass seine Gewässer auf den Meeresgrund herabsinken. Dieses atlantische Wasser hat somit, schon ehe es seine abwärts gerichtete Bewegung beginnt, eine sehr

niedrige Temperatur angenommen, und wird ausserdem unter dem Niedersinken, da es sich ja dabei, vielleicht während der Dauer eines längeren Zeitraumes, überall von polarem Wasser umgeben sieht, noch in weitergehendem Grade Wärme abgeben müssen, bis es den Boden des Meeres erreicht.

Es erhellt übrigens auch aus den noch nicht veröffentlichten Temperaturbeobachtungen, mit welchen ich mich indessen durch Herrn Professors Mohn Güte habe bekannt machen dürfen, dass die Temperatur der grösseren Tiefen in den als atlantisch bezeichneten Partien der Karte etwas höher ist, als in den polaren, so dass in Wirklichkeit auch die Temperaturverhältnisse der aufgestellten Hypothese das Wort reden.

Es würde indessen auf diesem Stadium der Frage, wo die zahlreichen während der Expedition gemachten Temperaturbestimmungen noch der Veröffentlichung warten, hier kaum der rechte Ort sein, um auch nur einen Versuch zur Beseitigung aller Schwierigkeiten zu machen, da man allein durch eine gewissenhafte Berücksichtigung des ganzen vorliegenden Materials der Beobachtungen einen klareren Einblick in die verwickelteren Fragen über die Strömungsverhältnisse zu erlangen im Stande ist. Es dürfte jedoch keine zu dreiste Hoffnung sein, dass man später durch Combination aller Data manchen noch dunkeln Punkt in ein helleres Licht wird setzen können.

Beklagenswerther Weise war es bei der Ausreise der Expedition nicht möglich, den Umstand vorauszusehen, dass die chemischen Observationen zu Schlüssen solcher Art, wie dies im Vorangehenden angedeutet, würden Anlass geben können, und darum ist es nur natürlich, wenn diese unsere Untersuchungen über bis dahin unbekannte Eigenthümlichkeiten des Meeres nicht so vollständige Resultate haben ergeben können, als man wohl wünschen möchte. Aber wenn auch diese Untersuchungen unter solchen Verhältnissen sich zunächst mit dem Charakter vorläufiger Arbeiten begnügen müssen, so wird man doch, wie ich hoffe, einräumen müssen, dass dieselben demungeachtet ihre vielleicht nicht unwichtigen Früchte tragen können, insoferne sie den Beweis dafür liefern, wie man gerade in den chemischen Observationen (denen man früher beim Studium der Physik des Meeres nur eine untergeordnete Rolle im Vergleiche mit den Temperaturbestimmungen und Tiefenmessungen einzuräumen pflegte) ein wichtiges

Mittel besitzt, durch welches man sich bedeutsame Aufschlüsse über manche eigenthümliche Verhältnisse des Meeres zu schaffen vermag, zu deren Erforschung sonst kaum ein anderer Weg sich öffnen dürfte. Mit Hilfe der hier erhaltenen Resultate wird man mit leichter Mühe in Zukunft einen detaillirten Plan für eine erneute Untersuchung des norwegischen Meeres entwerfen können, was, nach meiner Ansicht, auch schon darum sich als besonders wünschenswerth darstellt, weil man, wenn man ein bisher ganz unbekanntes Meer zum Gegenstande der Bearbeitung wählen wollte, kaum darauf rechnen dürfte, einen Meerestheil zu finden, der in Bezug auf seine Stromverhältnisse so instructiv ist, wie das norwegische Meer.

Bei einer derartigen zukünftigen Untersuchung dürften die auf der norwegischen Expedition benützten Arbeitsmethoden nicht in allen Beziehungen aufs Neue in Anwendung gebracht werden, und es wird darum nicht unbefugt erscheinen, wenn ich hier am Schlusse noch mit kurzen Worten die Mängel andeute, die jenen angeklebt haben.

Die bisher zu den Salzbestimmungen benützten Methoden, bei welchen alle hierhin gehörigen Beobachtungen am Bord ausgeführt werden, dürfen ohne Zweifel in Zukunft nicht mehr angewendet werden, da man auf diesem Wege, trotz aller angewendeten Mühe, nicht die Genauigkeit erzielen kann, deren es bedarf, um mit gewünschter Sicherheit die im Meere vorkommenden oft sehr kleinen Differenzen nachzuweisen. Auf der norwegischen Expedition benützte man dieses Verfahren, weil man mit den Aussprüchen älterer Chemiker vor Auge, die Furcht hegte, dass das Seewasser sich nicht längere Zeit würde aufbewahren lassen, ohne verschiedenen Veränderungen ausgesetzt zu sein. Nach meiner Erfahrung ist diese Befürchtung jedoch nur dann begründet, wenn man zur Aufbewahrung des Wassers sich solcher Gefässe bedient, die mit Korkstöpseln geschlossen sind. Ich habe nämlich mehrere Wasserproben, die ungefähr zwei Jahre in solcher Weise aufbewahrt worden, der Untersuchung unterworfen und gefunden, dass sie alle ohne Ausnahme Veränderungen solcher Art erlitten, dass man berechtigt sein muss, dieselben als ungeeignet zu Dichtigkeitsbestimmungen zu bezeichnen; während bei Wasserproben, welche eine ähnliche Zeit hindurch in Flaschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel hingestanden hatten, es unmöglich war, irgend welche Eigenthümlichkeit nachzuweisen, durch

welche dieselben von frisch geschöpftem Wasser sich unterscheiden könnten. Dass ein Theil des Wassers verdunstet, wird man freilich auch bei dieser Aufbewahrungsweise zu befürchten haben, und um sich gegen diese Fehlerquelle zu sichern, wird man sich entschliessen müssen, die zur Ermittelung des Salzgehaltes bestimmten Wasserproben in zugeschmolzenen Glasröhren mitzunehmen.

An den so aufbewahrten Wasserproben wird man nach der Heimkehr mit Hilfe von Sprengels Pyknometer das specifische Gewicht, und mit Hilfe von Wägungsanalysen den Chlorgehalt mit der gewünschten Genauigkeit bestimmen können, die zu erreichen man sich bei der Arbeit am Bord nie wird Hoffnung machen dürfen, und zu gleicher Zeit erlangt man dadurch den Vortheil, directe Salzbestimmungen als Controle benützen zu können.

Gegen die während der Expedition ausgeführten Luftbestimmungen wird sich kaum eine wesentliche Einwendung erheben lassen, es sei denn, dass man dabei sich aufhalten wollte, dass die benützten Wasserproben mittelst Apparaten aufgenommen wurden, die nicht durch eine schlechtleitende Hülle gegen Wärmeaufnahme geschützt waren, so dass die Möglichkeit vorliegt, dass dieselben bis zu ihrer Ankunft an der Oberfläche eine im Verhältnisse zu ihrem Luftgehalte etwas zu hohe Temperatur angenommen haben könnten. In einem Meere, wie dem von uns untersuchten, wo nur eine sehr dünne Schicht an der Oberfläche eine Temperatur von über 5° besitzt, kann dieser Fehlerquelle jedoch kaum irgend welche Bedeutung zuerkannt werden, zumal das Wasser, das nur schwach mit Luft übersättigt ist, nur sehr langsam seinen überschiessenden Luftgehalt abgibt.

Der zum Auskochen benützte, von Jacobsen beschriebene Apparat wurde in allen wesentlichen Stücken sehr bequem erfunden, nur dürfte es vielleicht zweckmässig sein, dem Luftsammlungsrohre eine etwas veränderte Gestalt zu geben, wodurch man leicht die Schwierigkeit vermeiden könnte, mit welcher man jetzt zu kämpfen hat, um die Luftmengen ohne Verlust in das Eudiometer überzufüllen.

Die hier beschriebenen Observationen sind, so weit sie nicht an Bord angestellt wurden, in dem chemischen Laboratorium der Universität in Christiania ausgeführt.

Christiana, December 1879.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.

III. Abhandlung.

Von Dr. **Erwin v. Sommaruga.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1880.)

In zwei früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand[1] habe ich drei Derivate des Isatins beschrieben, die durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unter starkem Drucke entstehen, und die ich bei Annahme der Formel des Isatins zu $C_{16}H_{10}N_2O_4$ als Substitutionsproducte dieses Körpers betrachtete.

Seither ist durch Shadwell und Claisen[2] eine Synthese des Isatins ausgeführt worden, die in sehr einfacher Weise die von Baeyer schon vor längerer Zeit aufgestellte Isatinformel

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ \;\;| \qquad\;\; \| \; | \\ NH\;\text{—}CO \end{array}$$

zu bestätigen schien. Meine Voraussetzung, dass dem Isatin die doppelte Moleculargrösse zukomme, glaubte Baeyer[3] einfach mit der Bemerkung: „Die von anderer Seite für eine Verdopplung der Formel des Isatins beigebrachten Gründe kann ich nicht für stichhältig erklären“, abthun zu können.

Ich halte nun diese Behandlung der Frage nach der Moleculargrösse des Isatins durch Herrn Baeyer für ungenügend und habe mir, zunächst in der Weise zu antworten vorgenommen, dass ich die Richtigkeit der Baeyer'schen Isatinformel an den von mir dargestellten Derivaten dieses Körpers prüfen wollte; erst in zweiter Linie sollten Versuche für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formel des Isatins folgen, oder, wenn diese

---

[1] Wr. Akad. Ber. 1876, Juli-Heft und ib. 1877, Mai-Heft.

[2] Berl. Ber. 1879, 350.

[3] Ib. 1879, 1310.

sich doch nicht als zutreffend erweisen sollte, Anhaltspunkte für eine modificirte Formel gewonnen werden.

Nach der von Baeyer für richtig gehaltenen Isatinformel ergeben sich für die von mir dargestellten Derivate die folgenden Constitutionsformeln.

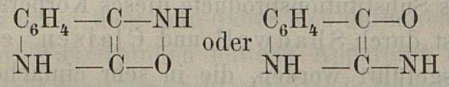
Mein sogenanntes Isatindiamid, das nach der Gleichung

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2H_2O$$

sich bilden soll, wäre dann entstanden zu denken nach

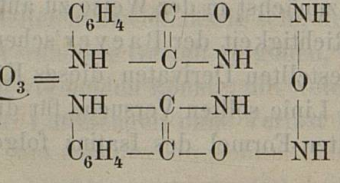
$$C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_8H_6N_2O + H_2O$$

und seine Constitution könnte nur sein:



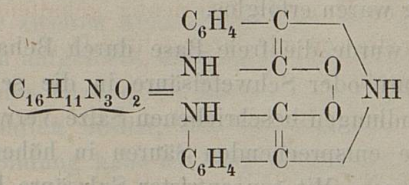
und die beiden Formeln würden sich nur dadurch unterscheiden, dass das Sauerstoff-Atom der unmittelbar am Benzolkerne sitzenden CO-Gruppe oder das andere den Austausch gegen eine NH-Gruppe erfahren hätte. In beiden Fällen wäre die im Isatin nach Baeyer schon vorhandene, am Benzolkerne sitzende NH-Gruppe intact geblieben.

Der von mir mit dem etwas schwerfälligen Namen Oxydiimidodiamidoisatin belegte Körper würde ein Condensationsproduct zweier Moleküle Isatin von folgender Constitution darstellen können:



oder es könnte auch hier der Austausch der Sauerstoff-Atome und damit die Verknüpfung der beiden Moleküle an den beiden anderen Kohlenstoff-Atomen der Seitenkette erfolgt sein.

Das sogenannte Imidoisatin wäre gleichfalls ein Condensationsprodukt und erhielte die Structur



Auch bei diesem Körper gilt bezüglich der CO-Gruppen und ihren Veränderungen das bei den anderen beiden Körpern Gesagte.

Von diesen drei Derivaten erschien mir zur Discussion der Baeyer'schen Formel naturgemäss der einfachst constituirte am geeignetsten und über eine Anzahl in der gedachten Richtung ausgeführter Versuche soll hiemit berichtet werden.

Zuvor will ich noch auf ein Verhalten meines Diamids aufmerksam machen, das mit Baeyer's Formel schlecht in Einklang zu bringen ist.

Beim Isatin vollzieht sich nach Baeyer die Bildung der Salze durch Substitution des Wasserstoffes der NH-Gruppe durch Metalle so, wie diess bei der Harnsäuresalzen der Fall ist, und müsste demgemäss ein annähernd gleiches Verhalten auch für alle jene Isatinderivate erwartet werden, in denen diese Gruppe als solche erhalten ist. Mag nun im sogenannten Diamid die Stellung der für ein Sauerstoff-Atom eingetretenen zweiten NH-Gruppe discutirbar sein, so müsste immerhin dem neuen Körper noch ungefähr derselbe saure Charakter zukommen, wie dem Isatin selbst, und sollten daher salzartige Verbindungen durch die Vereinigung mit Basen erwartet werden. Diess ist nun nicht der Fall; im Gegentheile fällen Alkalien und Ammoniak aus Lösungen des Diamids in verdünnten Säuren die freie Verbindung, und besitzt diese entschieden die Natur einer Base. Diess spricht, wie mir scheint, wohl mehr zu Gunsten einer anderen Auffassung des Diamids, als wie sich eine solche nach Baeyer's Formel für das Isatin ergibt.

Ist mein Diamid genannter Körper kein Amid, sondern, der Formel des Isatins $C_8H_5NO_2$ entsprechend, ein Imid, so sollte es gelingen, nach irgend einer der bekannten Methoden die

eingeführte NH-Gruppe auch wieder gegen Sauerstoff auszuwechseln und wieder zum Isatin zurückgelangen. Versuche in dieser Richtung waren erfolglos.

Zunächst wurde die freie Base durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in die schon in meinen früheren Abhandlungen beschriebenen Salze verwandelt und auf diese dann die entsprechenden Säuren in höherer Temperatur einwirken gelassen. Mit concentrirter Salzsäure konnte beliebig lange gekocht werden, ohne dass die geringste Veränderung des Salzes bemerklich war; nicht einmal Lösung erfolgte. Wurde das Sulfat mit concentirter Schwefelsäure erwärmt, so löste es sich einfach auf, fiel auf Zusatz von Wasser aber wieder unverändert aus.

Ganz den gleichen Erfolg erzielte ich, als ich das Hydrochlorat mit Salzsäure im geschlossenen Rohre durch 24 Stunden auf 100° C. und das Sulfat mit Wasser durch 48 Stunden auf 125° C. erhitzte. Da bei dem zuletzt genannten Versuche die als sehr charakteristisch beschriebene Ausscheidung des Sulfates in den, Krebsaugen ähnlichen Kugeln nicht so erfolgte, wie ich es sonst zu beobachten gewohnt war, so zersetzte ich das vermeintlich veränderte Salz mit Ammoniak, sammelte den hiedurch entstehenden weissen, flockigen Niederschlag und krystallisirte ihn nach dem Trocknen aus starkem Alkohol um. Dabei wurde wieder das Zusammenbacken der Verbindung auf dem Filter zu der ebenfalls schon beschriebenen papierähnlicher Masse beobachtet. Jeden Zweifel, dass keine Veränderung mit dem Diamid vorgegangen war, beseitigte indess die Analyse.

Nach dem Trocknen bei 100° C. gaben:

0·1639 Grm. Substanz 0·0660 H_2O und 0·3948 CO_2
0·1695 „ „ 30·2 CC. N bei 21·4° C. und 740·1 Mm.

Dies entspricht

			berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_2$
C	65·69	—	65·75
H	4·47	—	4·11
N	—	19·12	19·18

Nachdem es diesen Versuchen zufolge nicht mehr wahrscheinlich erschien, dass mein Diamid ein Imid sei, suchte ich die Amidgruppen als solche zu charakterisiren.

In meiner zweiten Abhandlung über den gleichen Gegenstand[1] habe ich mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Diamid ein Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$ entsteht, der saure Eigenschaften besitzt, sich mit Metallen zu Salzen vereinigt. Seine Bildung habe ich ausgedrückt durch die Gleichung

$$C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O + H_2 = NH_3 + C_{16}H_{13}N_3O_3$$

Bei dieser Reaction konnte es zweifelhaft sein, ob zuerst der nascirende Wasserstoff zur Wirkung kommt und nachher das aus dem Amalgam entstehende Natriumhydroxyd die Ammoniakentwicklung veranlasst, oder ob die Reihenfolge der beiden Processe die umgekehrte ist. Ein Versuch hat in entscheidendster Weise dargethan, dass die letztere Voraussetzung die richtige ist.

Übergiesst man reines Isatindiamid oder eines seiner Salze mit Wasser, fügt sodann wenig, selbst ganz verdünnter Kalilauge zu und erwärmt, so löst sich das Diamid unter lebhafter Entwicklung von Ammoniak auf. Ist diese zu Ende, so filtrirt man, wenn nöthig, und lässt erkalten. Hatte man wenig Flüssigkeit genommen, so erfolgt schon beim Auskühlen der kalischen Lösung eine theilweise Krystallisation, indess ein anderer Theil der Substanz noch gelöst bleibt. Gewöhnlich zog ich es vor, die kalische Lösung nach dem Vertreiben des Ammoniaks in schwach salzsäurehaltiges Wasser zu giessen, wodurch eine gelblichweisse Fällung entstand. Diese wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, vom gebildeten Chlorkalium durch Waschen mit Wasser befreit, und sodann getrocknet. Die neue Substanz löst sich in starkem Alkohol leicht auf und krystallisirt aus einer derartigen Lösung, wenn auch langsam in schönen, etwas gelblich gefärbten kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 250—252° C. Sie ist in Wasser kaum löslich, verbindet sich dafür leicht mit Alkalien und Ammoniak, damit Salze gebend. Für die Analyse wurde bei 100° C. getrocknet und es ergaben:

---

[1] L. c.

0·2525 Grm. Substanz 0·0863 H_2O und 0·6068 CO_2.
0·3089 „ „ 0·1055 H_2O
0·3054 „ „ 39·0 CC. N bei 15·0° C. und 744·2 Mm.
0·2093 „ „ 27·0 CC. N bei 19·5° C. und 752·8 Mm.

Diess entspricht

C	65·54	—	—	—
H	3·80	3·79	—	—
N	—	—	14·64	14·64

und somit der Formel $C_{16}H_{11}N_3O_3$, die verlangt

C	65·52
H	3·75
N	14·33

Dieser neue Körper ist entstanden nach dem Schema

$$C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = NH_3 + C_{16}H_{11}N_3O_3$$

Wie diese Formel zeigt, unterscheidet sich derselbe von dem durch Natriumamalgam erhaltenen durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff und kann derselbe im Verhältnisse eines Chinons zum entsprechenden Hydrochinon stehen. Er ist von schwach saurer Natur, wie etwa die Phenole; die mit Leichtigkeit entstehenden Metallderivate enthalten ein Atom eines einwerthigen Metalls. Löst man dieses Monamidoisatin — diesen Namen wähle ich, um die nahen Beziehungen zu dem früher dargestellten Dihydromonamidoisatin auszudrücken — in ammoniakhältigem Wasser auf und dampft sodann die Lösung auf dem Wasserbade bis zu einem recht kleinen Volumen ab, so scheiden sich beim Auskühlen der Lösung schöne, silberglänzende Schüppchen aus. Die Mutterlauge enthält nicht viel mehr von dem Salze gelöst. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz, bei 100° C. getrocknet, verbrannt, und es ergaben:

0·2713 Grm. Substanz 0·1147 H_2O und 0·6118 CO_2
0·1969 „ „ 30·8 CC. N bei 17·2° C. und 756·1 Mm.

Diess entspricht

C	61·52	—
H	4·68	—
N	—	18·06

indess sich für die Formel $C_{16}H_{10}(NH_4)N_3O_3$ berechnen

C	61·93
H	4·52
N	18·06

Ausser diesem Salze habe ich noch das Kaliumsalz untersucht. Dieses wurde entweder durch directe Einwirkung von Kalilauge auf Diamidoisatin und mehrmaliges Umkrystallisiren des gebildeten Rohproductes erhalten, oder besser, löst man, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Monamidoisatin in einer zur Lösung in der Wärme eben hinreichenden Menge ganz verdünnter, circa 3% Kalilauge auf, dampft auf dem Wasserbade etwas ein und lässt erkalten. Es scheiden sich alsdann silberglänzende Nadeln oder Blättchen aus, die abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung etwa noch anhaftenden Ätzkalis gewaschen, umkrystallisirt und dann an der Luft getrocknet werden. Diese Verbindung ist nicht wasserfrei, verliert indess wenig über 100° C.; das Krystallwasser ist aber dann so hygroskopisch, dass selbst im Exsiccator über Chlorcalcium das Wasser über Nacht schon wieder aufgenommen wird. Trocknet man bei Temperaturen, die 100° C. beträchtlich übersteigen, etwa bei 135°—140° C., so wird das abgegebene Krystallwasser zwar nicht so leicht mehr aufgenommen; dafür färben sich aber die Krystallblättchen — offenbar von einer beginnenden Zersetzung herrührend — gelb, so dass ich es vorzog, die Verbrennung mit krystallwasserhältiger, bei 100° C. im Wasserbade getrockneter Substanz auszuführen. Da viel schwer verbrennliche Kohle in der Asche zurückbleibt, wurde mit Kupferoxyd gemischt verbrannt, und gaben

0·2797 Grm. Substanz 0·0960 H_2O und 0·5542 CO_2
0·3010 „ „ 0·0698 K_2SO_4

Diess entspricht

			für $C_{16}H_{10}KN_3O_3, 1\frac{1}{2}H_2O$ berechnet
C	54.04	—	53·61
H	3·81	—	3·63
K	—	10·41	10·92

Nachdem somit constatirt war, dass die Einwirkung des Natriumamalgams auf Diamidoisatin in zwei Processe zerlegbar ist, deren einer zur Darstellung des eben beschriebenen Monamidoisatins führt, erübrigte noch, diesen Körper selbst zu reduciren. Diess geht nun mit Natriumamalgam in der That sehr leicht. Monamidoisatin wird zu diesem Zwecke in Wasser suspendirt und unter Erwärmen 3% Amalgam eingetragen. Nach kurzer Dauer der Einwirkung ist die Reduction vollendet, indem dabei das schon früher einmal beschriebene Natriumsalz des Dihydromonamidoisatins in Lösung geht. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten grosse, lange, farblose Nadeln ab, die, mit dem früher aus Isatin direct erhaltenen Präparate verglichen, die völlige Identität beider Körper sofort erkennen liess. Um jeden möglichen Zweifel auszuschliessen, wurde eine Analyse des bei 100° C. getrockneten Präparates gemacht, und ergaben:

0·3113 Grm. Substanz 0·0538 Na_2CO_3, 0·1070 H_2O und 0·6692 CO_2

Diess entspricht

		für $C_{16}H_{12}NaN_3O_3$ berechnet
C	60·58	60·56
H	3·81	3·78
Na	7·49	7·25

Nachdem die Fähigkeit des Monamidoisatins, Wasserstoff so leicht aufzunehmen, erwiesen war, lag es nahe, zu versuchen, ob ebenso leicht die Beseitigung dieser zwei Wasserstoff-Atome durch Oxydation gelingt. Auch diese Voraussetzung bestätigte sich.

Wird Dihydromonamidoisatin mit verdünnter Eisenchloridlösung schwach gekocht, so erfolgt eine partielle Reduction des Eisensalzes und aus der nach dem Kochen noch lichtgelb gefärbten Flüssigkeit fällt Ammoniak schwarzes Eisenhydroxydul-oxyd. Auch mit alkalifreiem, amorphem Quecksilberoxyd gelingt es, die beiden Wasserstoffe abzuspalten, indem sich dabei fein vertheiltes, metallisches Quecksilber ausscheidet. In beiden Fällen wurde ein Körper erhalten, der in seinen Eigenschaften völlig mit dem Monamidoisatin übereinstimmte.

Hienach halte ich es für so gut wie bewiesen, dass das Monamidoisatin zwei zur Chinongruppe $\overset{\text{II}}{O}_2$ verbundene Sauerstoff-Atome, das Dihydromonamidoisatin an denselben Plätzen zwei Hydroxylgruppen enthält.

Als eine nahe liegende Consequenz dieser Thatsachen liess sich erwarten, dass das Diamid für sich in geeigneter Weise reducirt, auch ein Dihydroproduct liefern sollte. Aus Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff durfte von vornherein nicht verwendet werden, da selbst sehr verdünnte Alkalien schon Ammoniak entwickeln. Ich versuchte desshalb die Reduction mit Zink und Schwefelsäure.

Wird Diamidsulfat in heissem, Schwefelsäure enthaltendem Wasser gelöst, granulirtes Zink hinzugefügt und längere Zeit, mehrere Stunden, damit gekocht, so scheiden sich aus dem heissen Filtrate beim Abkühlen die charakteristischen Kugeln des Sulfates wieder aus. Aus diesem wurde die freie Base dargestellt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 100° C. getrocknet, analysirt. Es ergaben:

0·2613 Grm. Substanz 0·1010 H_2O und 0·6331 CO_2

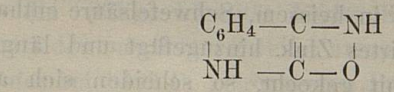
Diess entspricht

		berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_2$
C	66·07	65·75
H	4·29	4·11

Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff hat somit nicht eingewirkt. Da mein Vorrath an Diamid zum grössten Theil wieder durch die bisher beschriebenen Versuche aufgebraucht war, und andere Versuche mir vor Allem dringender erschienen, unterliess ich es für jetzt, weitere Reductionsversuche anzustellen. Nach Beschaffung neuen Materials will ich jedenfalls noch die Reduction mit Jodwasserstoff versuchen.

Die Einwirkung von Ätzkali, wie von Natriumamalgam, hatten beide dahin geführt, dass eine NH_2-Gruppe gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht wurde; bezüglich des zweiten, in das Isatin durch die Einwirkung von Ammoniak eingeführten Stickstoff-Atomes aber hatten beide Reactionen nur ein negatives

Resultat geliefert. Aus dem Natriumsalze des Dihydromonamidoisatins hatte ich, wie ebenfalls schon früher mitgetheilt, mit Ätzkali selbst unter Anwendung von Druck nur das Natrium verdrängen, nicht aber eine zweite Amidgruppe eliminiren können. Es ist, kurz gesagt, bisher nicht gelungen, vom Diamid zum Isatin zurückzugelangen. Ich hatte schon früher dieses Ziel durch Anwendung von salpetriger Säure zu erreichen gehofft, — doch ohne Erfolg. Für die Discussion der Baeyer'schen Isatinformel schien mir das Verhalten des Diamids gegen salpetrige Säure insbesondere wichtig, da ich nach Halbirung meiner bisherigen Formel des Diamids, somit bei Zugrundelegung der Formel



die Entstehung eines Nitrosoproductes erwarten durfte.

Ich habe diesen Versuch in zweifacher Weise angestellt; einmal indem ich Diamidsulfat in heissem, schwefelsäurehältigem Wasser löste, und bei gleichzeitiger Rückflusskühlung durch einen auf den Kolben aufgepassten Tropftrichter eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kalium langsam einfliessen liess, das andere Mal, indem ich freies Diamid in Wasser suspendirte und unter Erwärmen einen raschen Strom von Salpetrigsäure Anhydrid, das aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelt wurde, einleitete.

Im ersteren Falle bildeten sich beim Einfliessen der Lösung des Kaliumnitrites in die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung reichlich rothe Dämpfe und wurde mit dem Zusatz des Nitrites so lange fortgefahren, bis der Rechnung gegenüber ein bedeutender Überschuss zugefügt war. Es wurde nun siedend heiss filtrirt und beim Erkalten schieden sich kugelförmig gruppirte Nadeln ab. Diese wurden gesammelt, mit Ammoniak zerlegt, und die so gewonnene Base nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Verhalten gegen Alkohol liess es schon unzweifelhaft erkennen, dass nur unverändertes Diamid vorlag. Eine Analyse ergab, dass dasselbe nicht ganz rein war; doch wurde der Stickstoffgehalt, der im Falle, als sich ein Nitrosoproduct gebildet hätte, grösser als im Diamid sein sollte, im Gegentheil gerade

niedriger gefunden, so dass ich annehmen muss, es sei dem Diamid irgend eine stickstoffärmere — wahrscheinlich von einer tiefer gehenden Zersetzung herrührende Verbindung beigemengt gewesen.

Bei 100° C. getrocknet ergaben:

0·2952 Grm. Substanz 0·1125 H_2O und 0·5892 CO_2
0·2730 „ „ 46·5 CC. N bei 21·0° C. und 746·1 Mm.

Diess entspricht

			berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_2$
C	54·43	—	54·08
H	4·23	—	3·66
N	—	19·05	19·71

Bei dem zweiten Versuche, der, wie oben bereits erwähnt, mit Salpetrigsäure-Anhydrid und freiem Diamid angestellt wurde, gelang die Elimination nur der einen, schon durch die Wirkung des Ätzkalis nachgewiesenen Amidgruppe, es wurde einfach Monamidoisatin erhalten, das durch seine Eigenschaften identificirt werden konnte. Die Menge des so gewonnenen Körpers war zu einer Analyse nicht ganz ausreichend, und offenbar war die schlechte Ausbeute dem Umstande beizumessen, dass durch die energische Behandlung mit Salpetrigsäure-Anhydrid ein guter Theil des Diamids total zerstört worden war.

Besonders zu betonen ist, dass selbst unter diesen Umständen nur das eine in das Isatinmolekül eingefügte Stickstoff-Atom entfernt werden konnte.

Die durch die vorstehend mitgetheilten Versuche gewonnenen Resultate will ich in Kürze dahin zusammenfassen, dass es mir nunmehr ausser jedem Zweifel zu stehen scheint, dass im Isatin mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten ist, die durch die Wirkung des Ammoniaks gegen eine Amidgruppe ausgetauscht wird. Denn nur unter dieser Voraussetzung ist die Bildung des Körpers $C_{16}H_{11}N_3O_3$ aus $C_{16}H_{12}N_4O_2$ durch ganz schwache Kalilauge erklärlich. Ist aber die Existenz einer Hydroxylgruppe im Isatin erwiesen, dann kann die Baeyer'sche Formel nicht mehr

den richtigen Ausdruck für die Constitution des Isantins bilde und muss aufgegeben werden. Da eine Rückkehr von meinem Diamid zum Isatin experimentell noch nicht geglückt ist, so halte ich eine Formulirung, respective eine eventuelle Abänderung der bisher von mir gebrauchten Isatinformel für nicht am Platze. Es scheint mir indess der Synthese des Isatins aus Orthonitrobenzoesäure am meisten zu entsprechen, dass man der Symmetrie halber auch das Vorhandensein einer zweiten Hydroxylgruppe ein Isatin annimmt, wenn mir auch der Grund des verschiedenen Verhaltens dieser beiden Gruppen trotz aller Bemühungen bisher unerfindlich geblieben ist. Wenn diese Voraussetzung eine irrige ist, so ergibt sich für das Isatin nothwendigerweise eine asymmetrische Structur.

An der Verdopplung der Isatinformel zu $C_{16}H_{10}N_2O_4$, in der ich die beiden nicht in der Hydroxylform vorhandenen Sauerstoff-Atome in der Chinonbildung vermuthe, halte ich jetzt mit mehr Berechtigung wie zuvor fest.

Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Campher-gruppe.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1880.)

Die Reactionen, welche bis nun mit den Körpern der Camphergruppe ausgeführt wurden, geben uns nur wenig Aufschluss über die Constitution des eigentlichen Kernes, welcher diesen Verbindungen zu Grunde liegt. Um neue Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es wichtig, die einfachsten Verbindungen, die Kohlenwasserstoffe der Camphergruppe kennen zu lernen.

In einer früheren Abhandlung [1] haben wir den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Camphen beschrieben, welches wir aus Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$, sowie aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ erhalten haben. Dasselbe erwies sich als eine zweiwerthige, ungesättigte Verbindung, die mit Leichtigkeit durch Addition von Sauerstoff, Wasser, Chlor oder Salzsäure die entsprechenden Campherderivate liefert. In Folge dessen haben wir geschlossen, dass der Sauerstoff im Campher mit seinen beiden Valenzen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Durch geeignete Reactionen sollte die Constitution des Camphens aufgeklärt werden; dasselbe erwies sich hiezu jedoch wenig geeignet, da wegen der leichten Rückbildung der Champherderivate, die diesen entsprechenden Reactionen erhalten wurden. Wir werden über diese Versuche seinerzeit berichten. Bei diesem Umstande haben wir daher getrachtet, den dem Camphen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zu gewinnen, da bei diesem andere Resultate erwartet werden konnten.

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wiss. II. Abth. Juli-Heft. 1879; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 200. 340.

Als Ausgangspunkt dienten die Verbindungen $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$, in welchen das Chlor durch Wasserstoff substituirt werden sollte.

Borneolchlorid wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit dreiprocentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa vier Stunden hatte sich eine grössere Menge Salzmasse ausgeschieden; davon wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade abdestillirt. Der dabei übergehende Alkohol lieferte beim Verdünnen mit Wasser ein bald erstarrendes Öl. Die Substanz wurde gepresst und nach dem Trocknen für sich destillirt; dieselbe ging bei 159·5° C. über, erstarrte sofort im Kühlrohr und zeigte den Schmelzpunkt von 49·5° C.; war chlorfrei und demnach Camphen. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebene wässerige Rückstand, schied beim Erkalten eine geringe Menge camphenartiger Substanz ab, welche jedoch einen starken Borneolgeruch besass und bei 77° C. schmolz. Das Natriumamalgam bewirkte demnach bei dem Borneolchlorid nur eine Abspaltung von Salzsäure, welche möglicherweise auch schon durch den verdünnten Alkohol verursacht wurde. Um dieses zu vermeiden, wurde Borneolchlorid in absolutem Äther gelöst, Natriumamalgam zugefügt und unter Eiskühlung aus einem Kugeltrichter absoluter Äther, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, tropfenweise zufliessen lassen. Das Natriumamalgam wurde rasch zersetzt und nachdem die berechnete Menge desselben verbraucht und in der Lösung etwas freie Salzsäure vorhanden war, wurde vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat neuerdings in gleicher Weise mit derselben Menge Amalgam behandelt. Die abfiltrirte Lösung wurde zur Trockene gebracht und lieferte eine weisse Krystallmasse, die bei 142 — 145° C. schmolz und folgenden Chlorgehalt zeigte:

I. 0·248 Grm. ergaben 0·2226 Grm. Ag Cl = 22·2% Cl
II. 0·192 „ „ 0·1742 „ „ „ = 22·45% Cl.

Das angewandte Borneolchlorid enthielt 21·65% Cl, während der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ 20·58% Cl entsprechen.

Aus diesem Resultate geht hervor, dass das Borneolchlorid bei dieser Reaction nicht verändert wird.

Weitere Versuche zeigten, dass auch das Campherdichlorid unter den angegebenen Umständen nicht im erwünschten Sinne umgewandelt wird. Dasselbe mit der berechneten Menge Natriumamalgam und mit Salzsäure gesättigtem Äther wie früher zweimal behandelt, lieferte nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine weisse krystallinische Masse, welche sich am Lichte nach einiger Zeit etwas dunkel zu färben begann. Dieselbe wurde aus Ätheralkohol umkrystallisirt.

0·274 Grm. der ersten, bei 125—126° C. schmelzenden Fraction lieferten 0·280 Grm. AgCl = 33·39% Cl; während dem Campherdichlorid 34·29% Cl entsprechen.

0·195 Grm. der zweiten Fraction ergaben 0·2071 Grm. AgCl = 26·25% Cl.

Demnach wurde bei dieser Reaction aus Campherdichlorid nur etwas Salzsäure abgespalten.

Diese Versuche zeigen, dass unter diesen Verhältnissen entwickelter nascirender Wasserstoff auf die Chloride ohne besondere Wirkung ist.

Dieses Ergebniss erinnert daran, dass nascirender Wasserstoff auch auf den Campher nicht einwirkt und Borneol nur dann gebildet wird, wenn der Wasserstoff aus dem Molekül des Camphers selbst, durch Einwirkung von Natrium abgespalten wird.

Wir haben desshalb versucht, die Chloride ähnlichen Bedingungen zu unterwerfen. In unserer bereits citirten Abhandlung wurde gezeigt, dass Camphen, aus Campherdichlorid mittelst Natrium dargestellt, stets einen höher schmelzenden Kohlenwasserstoff enthält und zugleich die Ansicht ausgesprochen, dass derselbe wahrscheinlich der Körper $C_{10}H_{18}$ sein dürfte.

Wenn auf Borneolchlorid Natrium einwirkt, so sollte der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_{10}H_{17}Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + C_{10}H_{18} + C_{10}H_{16}.$$

Ein derartiges Product konnte im günstigsten Falle nur zur Hälfte aus $C_{10}H_{18}$, zur anderen Hälfte aus Camphen $C_{10}H_{16}$ bestehen. Der Versuch zeigte, dass wirklich ein chlorfreier Kohlenwasserstoff von einem höheren Schmelzpunkte erhalten wurde, welcher mit Salzsäure behandelt, ein Additionsproduct

lieferte, dessen Chlorgehalt bedeutend geringer, als der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ entsprechen, gefunden wurde. Da eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe von vorneherein wenig Aussicht auf Erfolg hatte, so musste getrachtet werden, das beigemengte Camphen ebenfalls in Hydrocamphen zu verwandeln; es gelang dies durch abwechselnde Einwirkung von Salzsäure und Natrium.

Das Verfahren war dabei folgendes: Borneolchlorid wurde in hochsiedendem Benzol gelöst und im Ölbade am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Natrium durch längere Zeit gekocht. Das dabei zum Schmelzen kommende Metall verwandelte sich ziemlich rasch und ohne dass eine merkliche Gasentwicklung stattfand, in eine weisse Salzmasse, die abfiltrirt und mit etwas absolutem Äther nachgewaschen wurde. Das Filtrat wird nun mit absolutem Äther, welcher mit trockenen Salzsäuregas gesättigt ist, in solcher Menge vermischt, dass nach einiger Zeit noch etwas überschüssige Salzsäure vorhanden ist. Durch Destillation auf dem Wasserbade wird der Äther entfernt und der Rückstand neuerdings mit etwa der Hälfte der zuerst angewandten Menge Natrium behandelt. Hiedurch sollte von dem beigemengten Camphen abermals die Hälfte in $C_{10}H_{18}$ umgewandelt werden, so dass nur noch der vierte Theil des dem angewandten Borneolchloride entsprechenden Camphens zurückbleiben sollte. Durch fortgesetzte abwechselnde Behandlung mit Salzsäure und Natrium kann man theoretisch allerdings keine vollkommene Umwandlung des Borneolchlorids in $C_{10}H_{18}$ erzielen, allein man ist im Stande, den schliesslich zurückbleibenden Rest von Camphen so gering als möglich zu machen. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operationen wurde das Lösungsmittel abdestillirt; nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen mit einem Syrup durchtränkten Masse. Es wurde beobachtet, dass aus diesem Producte schon bei gewöhnlicher Temperatur schöne, farblose Krystallaggregate sublimirten, welche sich als der gesuchte Kohlenwasserstoff erwiesen. Die auffallend leichte Sublimationsfähigkeit bot das geeignete Mittel, diesen Kohlenwasserstoff von den verhältnissmässig geringen Mengen der beigemengten klebrigen Substanz zu befreien. Um bei der Sublimation möglichst wenig zu verlieren, wurde dieselbe zwischen grossen, gut aufeinandergeschliffenen Uhrgläsern vorgenommen, welche mittelst

einer Spange zusammengehalten waren. Es ist dabei nothwendig, die Temperatur möglichst niedrig zu halten und das obere Uhrglas durch Auflegen von nassem Papier zu kühlen. Der hiebei zurückbleibende geringe Rückstand bildete einen bräunlichen Syrup, welcher nicht weiter berücksichtigt wurde. Das Sublimat war eine farblose, durchscheinende Substanz, die zwischen Leinwand und Papier gepresst, nochmals sublimirt, zwischen 136 und 140° schmolz. Die Ausbeute betrug nur 60% der berechneten Menge.

Die damit vorgenommene Analyse, ergab folgende Zahlen:

0·1631 Grm. Substanz lieferten 0·5234 Grm. CO_2 und 0·1874 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_{10}H_{18}$	Gefunden	$C_{10}H_{16}$
C.....	86·95%	87·52%	88·23%
H.....	13·05 „	12·76 „	11·77 „

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass das gewonnene Product noch eine gewisse Menge Camphen enthält, und zwar mehr, als nach der Anzahl der Operationen dem theoretischen Verlaufe entsprechen würde. Es scheint nämlich, dass die Umwandlung des Camphens um so unvollständiger vor sich geht, in je geringerer Menge es in dem bereits gebildeten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ enthalten ist.

In ganz gleicher Weise wurde dieser Körper auch aus dem Campherdichlorid gewonnen. In erster Linie entstand durch die Einwirkung von Natrium Camphen, welches mit Salzsäure behandelt sich weiterhin wie Borneolchlorid verhielt. Die früher beschriebenen Operationen wurden zehnmal wiederholt und der Kohlenwasserstoff in gleicher Weise isolirt und gereinigt. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt von 139·5—140·5° C. und wurde nach achtzehnstündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt.

0·1525 Grm. ergaben 0·4838 Grm. CO_2 und 0·1803 Grm. H_2O.

	$C_{10}H_{18}$	Gefunden
C.....	86·95%	86·52%
H.....	13·05 „	13·13 „

Durch diese Resultate und seinem Ursprunge nach, ist für diesen Körper die Formel $C_{10}H_{18}$ festgestellt und wir bezeichnen

denselben als Hydrocamphen.[1] Das Hydrocamphen unterscheidet sich vom Camphen durch seinen hohen Schmelzpunkt und durch seine Consistenz; es ist härter und spröde, dem Stearin vergleichbar, während das Camphen eher wachsartig ist. Es zeichnet sich durch seine auffallende Flüchtigkeit aus, denn bereits bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt es in geschlossenen Gefässen in Form von sternförmig gruppirten, farrenkraut ähnlichen Krystallaggregaten, die in grösserer Menge eine farblose, durchscheinende compacte Masse bilden. Der Geruch ist schwächer, mehr aromatisch, als der des terpentinartig riechenden Camphens. Die genaue Bestimmung des Siedepunktes ist bei diesem so leicht sublimirenden Körper mit Schwierigkeiten verbunden; wir haben denselben bei 157—158° C. beobachtet.

Wie bereits erwähnt, fanden wir den Schmelzpunkt des Hydrocamphens ungefähr bei 140° C.; derselbe dürfte jedoch höher liegen, da die Substanz offenbar, wenn auch geringe Mengen Camphen enthält, welche den Schmelzpunkt drücken. Wir haben versucht, diese letzten Reste zu entfernen und zu diesem Zwecke das Hydrocamphen mit etwas Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt. Der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes blieb dabei unangegriffen und wurde durch wiederholtes Pressen und Sublimiren gereinigt. Nach dieser Operation wurde der Schmelzpunkt des Hydrocamphens bei 152° C. gefunden. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der eigentliche Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffes, ebenso wie derjenige der Verbindungen $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$ bei 155 bis 156° C. liegt. Die Substanz ist in Äther und Essigäther leicht, etwas weniger in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in schneeartigen Massen. Eine Lösung in Essigäther erwies sich gegen polarisirtes Licht als inactiv.

Das chemische Verhalten des Hydrocamphens ist vollständig verschieden von dem des Camphens. Da es keine Additionsproducte liefert, so ist es als der dem Campher und seinen Derivaten zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff zu betrachten.

---

[1] Wir haben bereits in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. d. d. chem. Ges. 1880. 615) die Existenz dieser Verbindung angezeigt.

Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Chromsäuremischung, concentrirte Chromsäurelösung, Chromsäure in Eisessig gelöst, ferner Salpetersäure von verschiedener Concentration blieb es unverändert. Auch von rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid, selbst beim Erwärmen auf 180° C. im zugeschmolzenen Rohr, wurde das Hydrocamphen nicht angegriffen.

Wenn nicht etwa bei diesen Versuchen die bereits oft erwähnte bedeutende Sublimationsfähigkeit ein mechanisches Hinderniss ist, indem es sich dadurch der Einwirkung der angewandten Agentien entzieht, so wäre dieses Verhalten ein wichtiger Anhaltspunkt für die Constitution der Campherverbindungen, denn es müsste dann angenommen werden, dass der Kern derselben keine Seitenketten enthält.

Die Entscheidung dieser Frage ist von grosser Wichtigkeit und wir werden daher die angedeuteten Versuche noch weiterhin verfolgen.

Über das Pyroguajacin.

Von **Heinrich Wieser.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Wird Guajacharz der trockenen Destillation unterworfen, so entstehen der Hauptmenge nach, drei verschiedene Producte, u. zw.:

Guajol (Guajacen), ein flüchtiges, specifisch leichtes Öl, ferner

Guajacol, den grössten Theil des Destillates bildend, und endlich das

Pyroguajacin, welches die zuletzt übergehenden Mengen des öligen Destillates, besonders nach längerem Stehen, breiig erstarren lässt.

Während Unverdorben[1] und Sobrero[2] nur von den beiden erstgenannten Bestandtheilen des Destillates des Guajacharzes berichten, erwähnen zuerst Pelletier und Deville[3] das Auftreten eines festen, krystallisirten Körpers, welchem sie saure Eigenschaften zuschreiben.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war nun das Studium der letztgenannten Verbindung.

Eingehender haben sich bisher mit dem Pyroguajacin Ebermayer[4] und später Hlasiwetz und Nachbaur[5] beschäftigt.

Ersterer unterwarf zum Zwecke der Darstellung des Pyroguajacin das Harz selbst der trockenen Destillation und reinigte das erhaltene Rohproduct durch Sublimation im Mohr'schen Apparate. Die Ausbeute betrug hiebei kaum 0·2%.

---

[1] Pogg. Ann. 8. 104.

[2] Ann. Ch. Ph. 48. 19.

[3] Ann. Pharm. 52. 402.

[4] J. pr. Ch. 62. 291.

[5] Ann. d. Pharm. 106. 339 u. 119. 266.

Hlasiwetz stellte das Pyroguajacin aus Guajacharzsäure durch langsames, vorsichtiges Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt dar, wobei dieselbe unter lebhaftem Aufschäumen in Guajacol (die Hauptmenge) und Pyroguajacin zerfällt, das sich aus den letzt übergehenden Partien des Destillates krystallinisch ausscheidet.

Zur Beschaffung des Pyroguajacin habe ich mich versuchsweise beider Methoden bedient und bin schliesslich bei der erstgenannten, der Destillation des Harzes selbst, stehen geblieben, vornehmlich desswegen, weil die Ausbeute an Guajacharzsäure keine besonders befriedigende war und die Darstellung derselben überdies zeitraubend und kostspielig ist.

Das in Arbeit genommene Quantum Harz (30 Kilogramme) wurde gröblich zerstossen, mit Bimssteinstückchen gemischt und in einer liegenden, cylinderförmigen, gusseisernen Retorte mit aufschraubbarem Deckel möglichst rasch destillirt. Der Retortenhals mündete in eine geräumige Glasvorlage, welche ihrerseits wieder mit einem Kühler und Kolben als Vorlage in Verbindung stand.

Die Retorte darf um ein Übersteigen des geschmolzenen und stark aufschäumenden Harzes zu hindern, höchstens zu Zweidrittel ihres Rauminhaltes mit der obengenannten Mischung gefüllt sein.

Die Ausbeute an Rohdestillat war 62% vom Gewichte des angewendeten Guajacharzes.

Das Destillat sondert sich alsbald in eine leichtere, gelbliche, wässerige, obenauf schwimmende Schichte, welche aber nur kleine Mengen von Brenzcatechin und Guajacol und einer flüchtigen Säure (wahrscheinlich Essigsäure) enthält und einen schweren, öligen, dunkelbraun gefärbten Theil, ein Gemenge der Eingangs angeführten Körper.

Nachdem der wässerige Antheil abgehoben worden war, wurde das Öl in eine nach aufwärts gerichtete, mit zwei Kühlern verbundene tubulirte Retorte gefüllt und mit gespannten Wasserdämpfen destillirt.

Wegen der Flüchtigkeit des Guajols muss die Destillation anfangs sehr vorsichtig geschehen.

Das Guajol scheidet sich in dem vorgelegten Kolben als eine hellgelbe, auf dem Wasser schwimmende Ölschichte ab. In dem Maasse als auch Guajacol überzudestilliren beginnt, wird das

Destillat specifisch schwerer, und wenn man beobachtet, dass die nachfliessenden Öltropfen im Wasser unterzusinken beginnen, ist es zweckmässig, die Vorlage zu wechseln. Die gewonnene Flüssigkeit enthält alles vorhanden gewesene Guajol, neben kleinen Mengen Guajacol.

In diesem Stadium ist es empfehlenswerth, die Flamme unter der Retorte zu vergrössern und den Dampfstrom zu verstärken. Der nun folgende Antheil des Destillates enthält die Hauptmenge des gebildeten Guajacols.

Im weiteren Verlaufe der Operation steigt der Siedepunkt des Retorteninhaltes beträchtlich und nimmt das Destillat allmälig eine dunkelbraune Farbe an, indem gleichzeitig der eigenthümliche Geruch des Guajacols verschwindet.

Sobald die übergehende Flüssigkeit im Kühler dicklich wird und kleine, darin schwimmende Krystalle erkennen lässt, wird die Vorlage abermals gewechselt.

Die von da an gewonnenen Öle lassen beim Stehen die Abscheidung von kugelförmigen Krystallaggregaten erkennen.

Bis auf einen geringen theerigen Rückstand lässt sich so fast der ganze Retorteninhalt überziehen. Der Theer für sich im Wasserstoffstrome destillirt, gibt dann weiter noch kleine Mengen von Guajacol und Pyroguajacin. Nach Monate langer Ruhe hatte sich das Pyroguajacin als ein krystallinischer Bodensatz von dem überstehenden Öle abgesondert und konnte durch Absaugen von demselben getrennt werden. Der Rückstand am Filter wurde wiederholt scharf abgepresst. Es bleibt ein fester, röthlicher Presskuchen zurück, der in der Reibschale zerkleinert, in einem Kolben mit wenig Alkohol übergossen und damit längere Zeit geschüttelt wird. Die alkoholische Lösung ist tiefroth gefärbt und enthält noch viel Guajacol, während die grösste Menge des Pyroguajacin als ein blendend weisses Pulver zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol, worin es schwer löslich ist, wird es nach dem Erkalten der Lösung in schönen bis $^3/_4$ Ctm. grossen, weissen, rhombischen Plättchen erhalten.

Die oben erwähnte rothe, guajacolhältige Lösung wird eingedampft und gibt ein unreineres Product.

Nach diesem Verfahren wurden aus 30 Kilogrammen Harz 102 Gramme vollkommen reines Pyroguajacin erhalten. Die durch

Absaugen getrennten Öle wurden nun im Wasserstoffstrome rectificirt und die höchstsiedenden Partien des Destillates lieferten nach mehrmonatlichem Stehen noch 41 Gramme Pyroguajacin, so dass daher im Ganzen 143 Gramme oder beiläufig 0·5% gewonnen werden konnten. Sicher bildet sich dasselbe in viel grösseren Quantitäten und ist der Grund der geringen Ausbeute in seiner grossen Löslichkeit in Guajacol, sowie darin zu suchen, dass es sich bei den wiederholten Destillationen zum Theile zersetzt.

Was die Zusammensetzung des Pyroguajacin betrifft, so haben Ebermayer und Hlasiwetz bei der Analyse verschiedene Zahlen gefunden, und demgemäss auch verschiedene Formeln vorgeschlagen.

C_7H_7O (Ebermayer)		$C_{19}H_{22}O_3$ (Hlasiwetz)
C	78·50	76·51
H	6·54	7·39
O	14·95	16·10
	99·99	100·00

Ich verwendete zur Analyse Pyroguajacin in sehr grossen schön ausgebildeten Krystallen; dieselben wurden, obwohl farblos, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und endlich im Trichter sublimirt.

Die Ergebnisse der Verbrennungen waren folgende:

I. 0·22875 Grm. Substanz gaben 0·1257 H_2O und 0·6392 CO_2
II. 0·20375 „ „ „ 0·1150 „ „ 0·5727 „
III. 0·24175 „ „ „ 0·1420 „ „ 0·6780 „

	I.	II.	III.
C	76·21	76·66	76·50
H	6·11	6·27	6·52
O	17·68	17·07	16·98

Daraus lässt sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel C_6H_6O, respective eine polymere, berechnen, welche verlangt:

C	76·59
H	6·38
O	17·02.

Die Eigenschaften des Pyroguajacin anlangend, krystallisirt dasselbe in ziemlich grossen rhombischen Krystallblättchen mit

lebhaftem Glanze, schmilzt bei 180·5° C. (uncorr.), ist im kochenden Wasser nicht absolut unlöslich, in Alkohol schwer und auch in Äther nicht sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist ohne Reaction gegen Eisenchlorid. Die Angabe Nachbaur's[1] die alkoholische Lösung des Pyroguajacin gebe mit dem genannten Reagens eine grüne Färbung, dürfte aus einem geringen Guajacolgehalte seines Präparates zu erklären sein.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pyroguajacin mit dunkelblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser entsteht ein dunkelblauer flockiger Niederschlag, während die obenstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Sublimirtes Pyroguajacin erscheint meist in kleinen, verfilzten Nadeln, mitunter enthalten diese aber auch Plättchen beigemischt; bei sehr langsamem Erhitzen erhält man deutliche spiessige Krystalle. Im Wasserstoffstrome sublimirt, erscheint das Pyroguajacin in ziemlich grossen Platten.

Acetylpyroguajacin. 1·5 Grm. Pyroguajacin wurden mit einem Überschusse von Acetylchlorid im Glasrohre eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Pyroguajacin war vollkommen gelöst und beim Öffnen der Röhre entwich Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade zur Trockene gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Acetylpyroguajacin krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche anfangs zu kugelförmigen Gruppen vereint in der Flüssigkeit anschiessen.

Als Schmelzpunkt wurde 122° C. (uncorr.) gefunden. Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0·21855 Grm. Substanz gaben 0·1197 Grm. H_2O und 0·5777 Grm. CO_2

II. 0·2075 Grm. Substanz gaben 0·1152 Grm. H_2O und 0·5475 Grm. CO_2.

Daraus berechnet sich	Versuch	
$C_{22}H_{22}O_5 = C_{18}H_{16}O_3(C_2H_3O)_2$	I.	II.
C.....72·13	72·09	71·96
H..... 6·01	6·08	6·17
O.....21·85	21·83	21·87

[1] Ann. Ch. Ph. 106. 339.

Weder mit den von den früher genannten Forschern angegebenen Formeln, noch mit einer andern polymeren von C_6H_6O ausser $C_{18}H_{18}O_3$ lassen sich die angegebenen Resultate in Einklang bringen. Die Moleculargrösse des Pyroguajacin lässt sich demgemäss durch $C_{18}H_{18}O_3$ ausdrücken und es enthält zwei durch Acetyl ersetzbare (Hydroxyl-)Wasserstoffe.

Diese Annahme wird durch einige weiter unten mitzutheilende Versuche bestätiget.

Zum Beweise, dass wirklich ein Acetylproduct vorlag, habe ich eine kleine Menge des Körpers mit Wasser und Ätzbaryt am Rückflusskühler erhitzt, filtrirt, eingedampft und mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt. Die Bildung von Essigäther konnte deutlich nachgewiesen werden.

Um mich zu vergewissern, dass nicht etwa noch ein drittes Acetyl eingeführt werden könne, wurden 2 Grm. Pyroguajacin mit 2 Grm. geschmolzenen Natriumacetats und circa 8—10 Grm. Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann und Hörmann, am Rückflusskühler 5 Stunden lang gekocht. Die fast farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde mit Wasser übergossen und stehen gelassen. Der sich abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das umkrystallisirte Product war dem äusseren Anscheine nach, mit dem früher erhaltenen Körper identisch, eine Annahme, welche durch die vorgenommene Elementaranalyse und Schmelzpunktsbestimmung erhärtet wurde.

0·21225 Grm. Substanz gaben 0·1190 Grm. H_2O und 0·5595 Grm. CO_2, somit

		Theorie
C.....	71·89	72·13
H.....	6·22	6·01.

Der Schmelzpunkt wurde bei 122° C. (uncorr.) gefunden.

Das vorliegende Präparat war daher ohne Zweifel ebenfalls Diacetylpyroguajacin.

Dibenzoylpyroguajacin. Benzoylchlorid wirkt schon bei ganz gelindem Erhitzen am Rückflusskühler auf Pyroguajacin ein, es entweicht Salzsäure in grossen Mengen und das Pyroguajacin ist in kurzer Zeit vollkommen gelöst. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser übergossen, wiederholt mit einer Lösung von Natrium-

carbonat geschüttelt und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. Das erhaltene Benzoylproduct krystallisirt schwer und nur undeutlich. Schmelzpunkt 179° C. (uncorr.).

Die Verbrennung lieferte folgende Daten: 0·1938 Grm. Substanz gaben 0·0905 Grm. H_2O und 0·5557 Grm. CO_2.

Theorie für $C_{32}H_{26}O_5=C_{18}H_{16}O_3(C_7H_5O)_2$	Versuch
C.....78·37	78·19
H..... 5·31	5·19

Um über die Moleculargrösse des Pyroguajacin, sowie über die Anzahl der darin enthaltenen Hydroxylgruppen einen weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde die Kaliumverbindung desselben in folgender Weise dargestellt.

Beiläufig ein Gramm Pyroguajacin wurde in sorgfältig entwässertem Äther, in welchem Natrium durch 24 Stunden vollkommen blank blieb, gelöst und in die Flüssigkeit Kalium in reinen Stückchen eingetragen, hierauf im Wasserbade gelinde erwärmt.

Unter Wasserstoffentwicklung scheidet sich alsbald am Boden des Kolbens, sowie an der Oberfläche des Kaliums eine weisse, theils flockige, theils pulverförmige Verbindung ab. Wenn nach längerem Erwärmen die Menge derselben nicht mehr zunimmt, werden die überschüssigen Kaliumstückchen entfernt und der weisse Niederschlag filtrirt.

Die abfiltrirte Substanz wird rasch über Schwefelsäure gestellt, da sie sich sonst leicht oberflächlich roth färbt.

Die bei 100° getrocknete Verbindung wurde im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen und das Kalium als Sulfat gewogen.

0·3385 Grm. Substanz lieferten 0·1590 Grm. Kaliumsulfat, somit 21·08% Kalium. Die Formel $C_{18}H_{16}K_2O_3$ verlangt 21·83%.

Brompyroguajacin. Löst man Pyroguajacin in heissem Eisessig auf, und setzt zur Lösung Brom tropfenweise zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb erscheint, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit und richtiger Concentration derselben, das gebildete Tribromproduct in äusserst zarten, zu Kugeln vereinigten Nadeln, von meist röthlichgelber Farbe heraus. Die Verbindung schmilzt bei 172° C. (uncorr.) und ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Die Brombestimmung wurde durch Glühen mit gebranntem Kalk ausgeführt.

0·4620 Grm. Substanz gaben 0·499 Grm. Silberbromid, d. i. 0·2125 Grm. oder 46·0% Brom. Die Formel $C_{18}H_{15}Br_3O_3$ verlangt 46·24% Brom.

Während ich die vorstehend beschriebenen Versuche ausführte, habe ich mich auch vielfach bemüht, die Dampfdichte des Pyroguajacin zu bestimmen, um jeden Zweifel an der Molecular-grösse desselben auszuschliessen. Aber weder bei der Anwendung der V. Meyer'schen Methode (Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit, Erhitzung im Schwefeldampfe), noch bei Benützung des C. und V. Meyer'schen Verfahrens (Erhitzung im Bleibade in einer Stickstoffatmosphäre) konnte ein brauchbares Resultat erzielt werden, da stets Verkohlung eintrat.

Durch die besondere Freundlichkeit des Herrn Professors v. Sommaruga war ich in die angenehme Lage versetzt, eine Bestimmung nach der von ihm modificirten Dumas-Habermann'schen Methode im theilweisen Vacuum ausführen zu können. Auch hier missglückte die erste Bestimmung im Schwefeldampfe.

Inzwischen hatte ich die Beobachtung gemacht, dass das Pyroguajacin bei einem Drucke von 80—90^{mm} bei 258° C. siedet. Ein Versuch, die Dampfdichtenbestimmung bei dem genannten Drucke und einer Temperatur von circa 290° vorzunehmen, hatte also vielleicht Aussicht ein besseres Resultat zu geben. Auch diesen zu machen, gestattete mir die Zuvorkommenheit des Herru Professors v. Sommaruga, und in der That war er von Erfolg gekrönt.

Bei dieser Dichtenbestimmung waren die Ergebnisse der Beobachtung folgende:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons 16·7332.

Temperatur während der Wägung 25° C.

Barometerstand „ „ „ 750·1^{mm}

Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons 16·7155.

Temperatur während des Zuschmelzens 291° C. (Wood's Legirung.)

Capacität des Ballons 140·3 CC.

Volum des zuerst eingetretenen Quecksilbers 138·1 CC.

Volum der Luftblase 2·2 CC.

Temperatur bei dieser Bestimmung 28·5° C.

Druck auf die eingeschlossene Luftblase $93 \cdot 1^{mm}$.

Aus obigen Daten berechnet sich die Dampfdichte für das Pyroguajacin mit

$9 \cdot 53$ $C_{18}H_{18}O_3$ erfordert $9 \cdot 76$.

Die Substanz war nach dem Auskühlen des Ballons zwar braun gefärbt, aber wieder krystallinisch erstarrt und erwies sich, geringe Verunreinigungen ausgenommen, als Pyroguajacin.

Reduction des Pyroguajacin durch Destillation über erhitzten Zinkstaub. Je 2 Grm. wurden mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub gemischt und in einem langsamen Strom von Wasserstoff der Destillation unterworfen. Man erhielt ein krystallinisches, mit etwas Öl durchtränktes Destillat von licht bräunlichgelber Farbe. Ein mit gewogener Vorlage ausgeführter Versuch gab nahezu 67% Ausbeute an Rohdestillat. Man löst das erhaltene Product in Äther und filtrirt von etwas übergerissenem Zinkstaub. Die erhaltene Lösung ist dunkelbraun mit deutlicher grüner Fluorescenz.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelber halbfester Rückstand, welcher das Reductionsproduct neben etwas unzersetzt übergegangenem Pyroguajacin enthält. Um das letztere zu entfernen, behandelte ich das Gemisch mit verdünnter, kochender Kalilauge, welche das Pyroguajacin auflöst, während eine Einwirkung derselben auf den Kohlenwasserstoff nicht zu besorgen war.

Dieses Auskochen muss so lange fortgesetzt werden, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure ganz klar bleibt; nur dann kann man die Entfernung des Pyroguajacin als durchgeführt ansehen. In den meisten Fällen musste es fünf- bis sechsmal wiederholt werden. Dabei erleidet man begreiflicher Weise immer einige Verluste, zumal die Flüssigkeiten häufig trübe durch das Filter laufen.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff wird zur Entfernung der Kalilauge wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch möglichst kräftiges Pressen von dem anhängenden Öle befreit. Der rückständige feste Theil wurde im Wasserstoffstrome destillirt, abermals abgepresst, aus einer kleinen Retorte destillirt und die erhaltenen reinsten Partien des Destillates sublimirt.

Das reine Product stellt grosse, lebhaft glänzende Krystallblätter dar, welche schwach blaue Fluorescenz zeigen, besitzt einen charakteristischen, wenn auch schwachen Geruch, und ist besonders mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es löst sich mit grüner Farbe in einem Überschusse concentrirter Schwefelsäure. Der Erweichungspunkt wurde bei 97—98° C., der Schmelzpunkt aber zwischen 100—101° C. (uncorr.) mittelst eines Geissler'schen Thermometers gefunden. Der Körper gibt eine Verbindung mit Pikrinsäure, die aber nicht beim Vermischen der heissgesättigten alkoholischen Lösungen beider Substanzen, sondern erst bei weiterem Einengen der Flüssigkeit sich in braungelben prismatischen Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben ist 120° C. (uncorr.)

Wegen der grossen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes mussten die Verbrennungen in einem langen Bajonnetrohr mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0·2575 Grm. Substanz gaben 0·1770 Grm. H_2O, 0·870 Grm. CO_2

II. 0·2652 Grm. Substanz gaben 0·1878 Grm. H_2O, 0·898 Grm. CO_2.

	Versuch	
Theorie für $C_{12}H_{12}$	I.	II.
C.....92·31	92·13	92·34
H..... 7·69	7·64	7·86

Die Dampfdichte, ausgeführt nach der V. Meyer'schen Methode mit der Wood'schen Legirung als Sperrflüssigkeit, gab:

	Versuch		
Theorie berechnet für $C_{12}H_{12}$	I.	II.	III.
5·40	5·44	5·10	5·47

Die Formel $C_{12}H_{12}$ ist die eines Äthyl- oder Dimethylnaphtalins. Von dem ersteren Körper ist er sicher verschieden. Ein Dimethylnaphtalin ist bisher nicht bekannt. Das Verhalten des neuen Kohlenwasserstoffes bei der Oxydation mit Chromsäure, macht es aber nicht wahrscheinlich, dass er wirklich Dimethylnaphtalin ist.

Ich schlage dafür, um an seine Abstammung zu erinnern, den Namen Guajen vor.

Verhalten des Guajen gegen Oxydationsmittel.

Wird der Kohlenwasserstoff unter Erwärmen in der 8—10-fachen Menge Eisessig gelöst, und dann vorsichtig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig zugefügt, so findet ohne Wärmeentwicklung und ohne Bildung von Kohlensäure eine Reaction statt. Die anfangs braune Flüssigkeit scheidet später einen feinpulverigen bräunlichen Körper ab, der aber nach einiger Zeit verschwindet, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün und klar wird.

Versetzt man die Essigsäurelösung mit beiläufig dem doppelten Volumen Wasser, so entsteht ein reichlicher gelblichweisser Niederschlag, der nach einiger Zeit sich zusammenballt und an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. In Massen erscheint der neue Körper schön schwefelgelb. Derselbe wird abfiltrirt, wegen seiner bedeutenden Löslichkeit in Wasser nur wenig gewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet.

Im Filtrate sind noch beträchtliche Mengen desselben gelöst. Destillirt man zwei Drittel der Flüssigkeit ab, so bleibt der grösste Theil der Essigsäure in der Retorte zurück und das neue Product geht mit den Wasserdämpfen in das Destillat über, aus welchem es dann mittelst Äther ausgezogen werden kann. Der lufttrockene Körper wurde mit Natriumcarbonat und Natriumbisulfit behandelt, aber diese Substanzen waren ohne Einwirkung darauf und da auch die Löslichkeitsverhältnisse desselben, denen des Guajen sehr nahe kommen, fehlte es an einem einfachen Mittel das gebildete Oxydationsproduct von beigemengtem Kohlenwasserstoff zu trennen. Eine vorläufige Trennung kann durch Sublimation bewerkstelligt werden, da das Guajen viel leichter und früher absublimirt, als das Oxydationsproduct. Um letzteres ganz rein zu erhalten, wurde es wiederholt mit Chromsäure behandelt bis der Schmelzpunkt constant blieb. Derselbe wurde bei 121—122° C. (uncorr.) gefunden. Die Verbindung sublimirt, wenn sie ganz rein ist, leicht und vollkommen in citronengelben, zu federartigen Gruppen vereinigten Nadeln unter Verbreitung eines ziemlich starken Geruches.

Die Elementaranalyse des sublimirten Productes ergab:

0·19725 Grm. Substanz gaben 0·095 Grm. H_2O und 0·558 Grm. CO_2.

Theorie für $C_{12}H_{10}O_2$	Versuch
C.....77·42	77·15
H..... 5·37	5·35

Die vorliegende Verbindung kann wohl als Guajenchinon angesprochen werden, ihre Entstehung macht es sehr wahrscheinlich, dass im Guajen keine der Oxydation zugänglichen kohlenstoffhältigen Seitenketten vorhanden sind.

Bevor noch die Dampfdichte des Guajen gemacht war, konnte man die Vermuthung berechtigt finden, dieser Kohlenwasserstoff sei nichts Anderes als Reten.

Der nahe übereinstimmende Schmelzpunkt der beiden Körper sowohl, wie der ihrer Pikrinsäureverbindungen schienen darauf hinzudeuten, ebenso wie die Entstehung aus $C_{18}H_{18}O_3$. Herr Dr. A. G. Ekstrand war über Ersuchen so freundlich, eine Probe von Reten gefälligst zum Vergleiche zu überlassen, und so konnte die Verschiedenheit desselben vom Guajen, abgesehen von der Dampfdichte, vollkommen sicher festgestellt werden.

Durch die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ aus Pyroguajacin, kann es als bewiesen angesehen werden, dass man es mit einer Spaltung des Moleküls des letzteren, bei der Zinkstaubreaction zu thun habe. Nach den bisherigen Erfahrungen ist ferner anzunehmen, dass der Guajen liefernde Theil desselben mit dem C_6 enthaltenden Reste durch Sauerstoffbindung verknüpft sei. Damit stimmen auch die Versuche überein, welche nachweisen, dass in $C_{18}H_{18}O_3$ nur zwei Sauerstoffatome als Hydroxyle vorhanden sein können, während das dritte in anderer Art gebunden sein muss. Diesem Reste entstammt wohl auch das in geringer Menge auftretende ölige Product, von dem das Guajen durch Pressen etc. befreit werden musste. Leider war es in zu geringer Menge vorhanden, um gereinigt werden zu können, und obwohl ich mich bemühte, etwas davon zu sammeln, so konnte ich doch nicht einmal eine zu den bescheidensten Versuchen ausreichende Quantität davon gewinnen.

Verhalten des Pyroguajacin gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd. Kaliumhydrat wurde unter Zusatz von wenig Wasser geschmolzen und in die etwas abgekühlte Masse Pyroguajacin eingerührt, indem man Sorge trug, eine möglichst rasche

Mischung zu erzielen. Das Pyroguajacin verschwindet alsbald und der Inhalt der Silberschale nimmt eine lichtgrüne Farbe an.

Die gebildete Kaliumverbindung des Pyroguajacin schwimmt auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse und erst bei höherer Temperatur beginnt sich die oxydirende Einwirkung des Kaliumhydroxydes bemerkbar zu machen. Die Farbe der Schmelze wird gelblich und gleichzeitig tritt die Entwicklung von weissen, eigenthümlich riechenden Dämpfen auf. Wird etwa 15—17 Minuten nach Eintritt der oben angegebenen Erscheinungen die Operation unterbrochen und die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so bemerkt man die Abscheidung weissgrauer Flocken.

Diese unterscheiden sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Eisenreaction scharf vom Pyroguajacin. Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Äther leicht löslich. Selbst sehr verdünnte, wässerige Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid schön dunkelblau, nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag unter Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit. Anwesenheit freier Säuren verhindert die Reaction. Ist die Lösung concentrirter, so entsteht sofort ein blauer Niederschlag, die Flüssigkeit ist ebenfalls blau gefärbt und wird erst nach einiger Zeit farblos. Zur Reinigung wird die beim Ansäuern der Schmelze herausfallende Substanz in Äther aufgenommen, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibende, noch dunkel gefärbte Rückstand, wiederholt in Äther gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die nun lichtgelb gewordene Verbindung wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 202° (uncorr.).

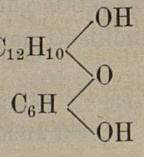
Die Analyse derselben gab Zahlen, welche am nächsten auf die Formel $C_{11}H_{12}O_2$ stimmen. (C—75·1, H—6·4 gefunden im Mittel, C—75·0, H=6·8 berechnet.) Diese Formel ist aber angesichts der Bildung von Guajen so unwahrscheinlich, dass man an eine Verunreinigung, von der der Körper nicht leicht zu befreien war, denken musste. In der That dürfte wohl $C_{12}H_{12}O_2$ die richtige Formel darstellen, denn bei der Reduction mittelst Zinkstaub, erhielt man daraus ziemlich glatt Guajen, das an seinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen und am Schmelzpunkte als solches erkannt wurde. Leider war die mir zu Gebote stehende Menge (1·5 Grm., die ich aus 10 Grm. Pyroguajacin erhielt)

zu wenig, um weitere Reinigungsversuche, oder überhaupt andere Reactionen damit anstellen zu können. Ich war nur in der Lage zu constatiren, dass der Körper keine Säure ist, und beim Behandeln mit Acetylchlorid, ein in zarten, verfilzten Nadeln krystallisirendes Acetylproduct lieferte, wesshalb die Sauerstoffe höchst wahrscheinlich als Hydroxyle darin vorhanden sind.

Lässt man die Einwirkung des schmelzenden Kalis aber länger andauern, so tritt nach einiger Zeit ein Punkt ein, bei dem sich die Schmelze, ohne jedwede Ausscheidung klar in verdünnter Schwefelsäure löst. Äther nimmt aus dieser Lösung eine Säure auf, die nach dem Entfärben und Umkrystallisiren, aus sehr verdünnter wässeriger Lösung in farblosen Nadeln erhalten wird, während sie sich beim schnelleren Erkalten etwas concentrirterer Lösungen in Gestalt von Flocken ausscheidet, die kaum eine krystallinische Beschaffenheit erkennen lassen. Die Säure ist auch in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer löslich in kaltem. Auch in verdünnter Lösung erzeugt Eisenchlorid eine höchst intensive rothviolette Farbenreaction. Die Substanz entsteht aber in so geringer Menge (aus 30 Grm. Pyroguajacin kaum 0·2 Grm.), dass ich auf eine Analyse verzichten musste. Sie dürfte wohl eine aromatische Oxysäure sein. Die Hauptmasse des Pyroguajacin wird unter diesen Umständen vollständig zerstört.

Weitere Versuche anzustellen, fehlte es mir an Materiale. Die Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Beschaffung desselben, möge die Lücken der Arbeit entschuldigen.

Fasst man alle mitgetheilten Thatsachen zusammen, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Pyroguajacin die nähere Formel



aufstellen, welche allerdings weit entfernt eine Constitutionsformel zu sein, die Entstehung von Diacetyl- etc. Producten, die Bildung des Guajen und des öligen Nebenproductes, sowie des Körpers $C_{12}H_{12}O_2$ erklärt. Die Structur des interessanten Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ ist allerdings noch vollkommen dunkel. Vielleicht genügen die mitgetheilten Daten ihn gelegentlich anderswo aufzufinden und zu erkennen, da eine Darstellung aus Pyroguajacin in grösseren Mengen wohl kaum durchführbar sein dürfte.

Schliesslich sei es mir gestattet, an dieser Stelle für die mir im Verlaufe der vorstehenden Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung, durch Ertheilung vieler werthvoller Rathschläge, sowohl Herrn Prof. v. Barth wie auch Herrn Dr. Weidel meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub.

Von **K. Bötsch.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

a) Drachenblut.

Die Resultate, welche Ciamician[1] bei seinen auf Veranlassung des Professor v. Barth ausgeführten Untersuchungen über Harze und Harzsäuren erhielt, schienen mir interessant genug, um noch das Verhalten einiger anderen Harze in dieser Richtung zu studiren.

Ich habe zunächst das bei der Kalischmelze hauptsächlich Paraoxybenzoesäure liefernde Drachenblut und das vorzugsweise Protocatechusäure gebende Guajakharz, zum Gegenstand dieser Untersuchung gewählt.

Das Drachenblut wird in zwei Formen in den Handel gebracht und zwar in stangenförmigen und derben Stücken. Ich habe beide Sorten getrennt verarbeitet, kann aber gleich vorausschicken, dass das qualitative Ergebniss der Destillation des von Pflanzengummi befreiten Harzes in beiden Fällen gleich war und der Unterschied nur in den Mengenverhältnissen der gebildeten Producte lag. Das Stangendrachenblut, weitaus reiner als die andere Sorte, wird mit grösserem Vortheil verwendet.

Man erhält aus 1500 Grm. des käuflichen Stangendrachenblutes circa 1300 Grm. gereinigtes Harz, die bei der Destillation mit Zinkstaub beiläufig 400 C.C. eines braunen, angenehm aromatisch riechenden öligen Destillates gaben.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesell. XI 269, 1344, XII 1658 Monatshefte für Chemie I. Bd., 3. Heft, S. 193, März 1880.

Die vorbereitenden Operationen sind im Wesentlichen in der von Ciamician[1] schon beschriebenen Weise ausgeführt worden.

Zur Reinigung des Rohdestillates wurde dasselbe mit gespannten Wasserdämpfen destillirt, wobei eine gewisse Menge unzersetzten Harzes als brauner Theer zurückbleibt. Dieser wurde mit Zinkstaub vermengt und nochmals destillirt. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieser Operation bleibt kein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Rückstand. Das nunmehr schon viel hellere Oel wurde nun durch Fractioniren in eine zwischen 100—150° C. siedende Partie *(A)* und in eine bei 200—300° C. siedende *(B)* getheilt.

Auf erstere wirkte metallisches Natrium nur unerheblich ein. Sie wurde behufs Reinigung und Zerstörung von etwa vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen längere Zeit am Rückflusskühler mit diesem Metalle im Sieden erhalten, und zwar so lange bis ein frisch eingetragenes Stück Natrium ganz blank blieb. Beim Abdestilliren der so gereinigten Öle, blieb im Fraktionskolben ein hellgelb gefärbtes, aromatisch riechendes, dickes, schweres Öl zurück, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, unkrystallisirten, glasartigen Masse erstarrte. Dieselbe war in Alkohol, Äther etc. selbst bei längerem Kochen unlöslich. In einer Retorte erhitzt, verflüssigt sie sich erst bei 300° C. und beginnt bei sehr hoher Temperatur zu destilliren. Die Dämpfe condensiren sich zu einer farblosen, starkriechenden Flüssigkeit, die nicht mehr erstarrte und einen Siedepunkt von 146° C. besitzt. Zwei Analysen, welche ich ausgeführt habe, gaben Zahlen, die mit den für Styrol berechneten übereinstimmen.

I. 0·2334 Grm. Substanz gaben 0·7900 Grm. Kohlensäure und 0·1672 Grm. Wasser.

II. 0·2053 Grm. Substanz gaben 0·6938 Grm. Kohlensäure und 0·1426 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	C_8H_8
C.....	92·33,	92·27	92·30
H	7·93,	7·72	7·69

Dass der in Rede stehende Kohlenwasserstoff wirklich als Styrol

[1] L. c.

und demgemäss der gesammte Rückstand in der Retorte als Metastyrol zu betrachten ist, wird auch durch einen Oxydationsversuch bestätigt, wobei reichliche Mengen von Benzoesäure entstehen.

Die von Metastyrol zuerst abdestillirten Verbindungen, konnten durch systematisch durchgeführtes, oftmaliges Fraktioniren gereinigt und in drei bei 111° C., 134—141° C. und endlich 145 bis 146° C. siedende Theile zerlegt werden.

Die Zwischen 111—112° C. siedende Partie wurde zufolge der Analyse und Dampfdichte als Toluol erkannt.

0·1846 Grm. Substanz gaben 0·6161 Grm. Kohlensäure und 0·1505 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_7H_8
C	91·00	91·3
H	9·09	8·7

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·053 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	1150 „
Ausgeflossenes „	255 „
Anfangstemperatur des Bades:	22° C.
End „ „ „	147° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	88 Mm.
Barometerstand:	745 Mm.

Gefunden	C_7H_8
3·09	3·17

Der Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation Benzoesäure.

Die Fraktion, welche ihren Siedepunkt zwischen 134—141° C. hatte, ergab bei der Analyse;

0·2010 Grm. Substanz gaben 0·6651 Grm. Kohlensäure und 0·1706 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_{10}
C	90·29	90·56
H	9·42	9·44

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0538 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	1340 „

Ausgeflossenes Quecksilber	256 Grm.
Anfangstemperatur des Bades:	21° C.
End „ „ „	169° C.
Barometerstand:	746 Mm.

Gefunden	C_9H_{10}
3·74	3·66

Mit Chromsäure gemischt oxydirt entsteht nur Benzoesäure. Der vorliegende Kohlenwasserstoff war demnach Äthylbenzol.

Die letzte bei 145—146° C. übergehende Fraktion konnte als Styrol erkannt werden. Sie gab bei der Analyse:

0·2513 Grm. Substanz gaben 0·7282 Grm. Kohlensäure und 0·1663 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	C_8H_8
C.....92·19	92·30
H ..... 7·72	7·69

Der Antheil *(B)*, der Menge nach beiläufig 100 Cc., war ein dunkelgelbes, brenzlich riechendes Öl, auf das Natrium ausserordentlich heftig unter Verharzung einwirkte. Es enthielt keine Verbindungen, die etwa durch Kälte zum Auskrystallisiren zu bringen sind.

Es wurde ihm zunächst durch Schütteln mit concentrirter Kalilauge eine phenolartige Verbindung entzogen. Hiebei färbt sich die Lauge dunkel, während die öligen Bestandtheile heller wurden. Diese habe ich durch Destillation im Dampfstrome von der kalischen Flüssigkeit getrennt, weil eine vollständige Scheidung durch längeres Stehen nicht zu erreichen war. Die nunmehr übergehenden vom Wasser getrennten Öle *(C)* sind von hellgelber Farbe. Aus dem Retortenrückstande lässt sich durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung *(D)* abscheiden, welche zunächst noch sehr dunkel gefärbt ist. Durch wiederholtes Umdestilliren im Wasserstoffstrome kann sie gereinigt werden und liefert endlich nach oftmaligem Fractioniren ein farbloses zwischen 236—240° C. constant siedendes Öl, von welchem ich, da die Menge desselben höchst unbeträchtlich war, kaum mehr als die empirische Formel $C_{16}H_{20}O_3$ ermitteln konnte, mit welcher die gefundenen analytischen Werthe allerdings nur annähernd übereinstimmen.

Aus dem Antheile *(C)* habe ich vergebens versucht, aldehyd- oder ketonartige Körper durch Schütteln mittelst Natriumbisulfit zu isoliren. Auch sie konnte ich durch systematisches Fraktioniren in zwei Theile trennen, der eine vom constanten Siedepunkt 214 bis 215° C., der zweite vom Siedepunkte 256—260° C. Leider reichte die gewonnene Menge nur aus, um die Zusammensetzung und die Molekulargrösse zu ermitteln, die Beschreibung der weiteren Eigenschaften, sowie die Aufklärung ihrer Constitution, soll Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Die zwischen 214—215° C. siedende Partie stellte ein farbloses, sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Öl vor, das bei der Analyse Werthe ergab, welche mit der Formel $C_{11}H_{16}O$ vollkommen übereinstimmen.

I. 0·1720 Grm. Substanz gaben 0·3783 Grm. Kohlensäure und 0·1522 Grm. Wasser.

II. 0·1683 Grm. Substanz gaben 0·4000 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{11}H_{16}O$
C.....	80·70,	80·93	80·48
H	9·78,	10·00	9·75

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0742 Grm
Angewandtes Quecksilber:	910 „
Ausgeflossenes „	415 „
Anfangstemperatur des Bades:	24° C.
End- „ „ „	250° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	93 Mm.
Barometerstand:	755 Mm.

Gefunden	$C_{11}H_{16}O$.
5·51	5·6

Der zweite Theil vom Siedepunkt 256—60° ist dem obigen sehr ähnlich. Der Geruch ist nicht so angenehm und das Öl ist schwach gelblich gefärbt. Bei der Analyse lieferte diese Verbindungen Zahlen, die zur Formel $C_{13}H_{20}O$ führten.

I. 0·2140 Grm. Substanz gaben 0·6462 Grm. Kohlensäure und 0·2040 Grm. Wasser.

II. 0·1832 Grm. Substanz gaben 0·5529 Grm. Kohlensäure und 0·1909 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{13}H_{16}O$
C	82·34,	82·31	82·26
H	10·50,	10·40	10·04

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0647 Grm.
Angewendetes Quecksilber:	910 „
Ausgeflossenes „	402 „
Anfangstemperatur des Bades:	20° C.
End- „ „ „	300° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	92 Mm.
Barometerstand:	746 Mm.

Gefunden	$C_{13}H_{20}O$
6·96	6·79

Diese Verbindung zersetzte sich mit alkoholischem Kali selbst über 200° C. erhitzt nicht. In der gewöhnlichen Weise mit Kali geschmolzen, wurde Phtalsäure erhalten.

Ciamician[1] hat bei der Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub einen Körper gefunden, den er als Orthoäthylphenolmethyläther betrachtet. Die beiden beschriebenen Verbindungen $C_{11}H_{16}O$ und $C_{13}H_{20}O$ können demnach vielleicht als Homologe dieses Körpers angesprochen werden.

In den aus dem Drachenblut erhaltenen flüchtigen Producten ist Styrol weitaus (circa 66%) in überwiegender Menge vorhanden. Hieran reiht sich, was die Quantität anbetrifft das Äthylbenzol, während die anderen Producte nur in untergeordneter Menge auftreten.

Kovalevsky[2], der auch aus dem Drachenblute Styrol erhalten hat, nimmt an, dass dieses als Metastyrol in dem Harze einen Hauptbestandtheil ausmache. Da das Harz, welches ich verarbeitete, durch Auflösen in Alkohol gereinigt wurde, das Metastyrol

---

[1] L. c.

[2] Ann. Chem. Pharm. 120, 66.

aber in diesem unlöslich ist, so kann es wohl nur als Zersetzungsproduct des ursprünglichen Körpers betrachtet werden, wofür auch die trockene Destillation, die Hofmann und Blyth[1] seinerzeit ausgeführt haben, spricht.

---

b) Guajakharz.

Das käufliche Harz ganz in analoger Weise gereinigt und mit Zinkstaub gemengt, der Destillation unterworfen, gab, wie ich gleich erwähnen will, als Hauptproduct Kreosol (circa 50%), Toluol, Meta- und Paraxylol beiläufig 30%, wenig Pseudocumol und einen neuen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{12}$.

Das Guajakharz hat die unangenehme Eigenschaft sich beim Erhitzen sehr stark aufzublähen, wesswegen man von der Mischung desselben mit Zinkstaub in die Destillationsröhren nur wenig eintragen darf, damit ein recht weiter Kanal offen bleibt. Die Destillation selbst wird von keinen besonderen Erscheinungen begleitet. Die öligen Destillate von 1200 Grm. gereinigten Harzes betrugen circa 350 Cc., hatten eine dunkelbraune Farbe, waren dünnflüssig und besassen einen intensiven, phenolartigen Geruch. In denselben waren Verbindungen, die ein höheres specifisches Gewicht als Wasser hatten, in überwiegender Menge vorhanden. Dieser Umstand wird mit besonderem Vortheile zur Haupttrennung der entstandenen Producte verwendet. Destillirt man das Rohdestillat mit Wasserdampf, so verflüchtigen sich anfänglich nur die specifisch leichteren Verbindungen (α); sobald Öltropfen übergehen, welche im Wasser untersinken, wechselt man die Vorlagen und trennt so die specifisch schwereren Verbindungen (β).

Im Condensationswasser endlich bleibt eine bedeutende Menge eines Körpers gelöst, der durch Schütteln mit Äther dem Wasser leicht entzogen wird. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches nach dem Fractioniren einen Siedepunkt von 214—216° C. hatte. Es gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_8H_{10}O_2$ stimmen.

I. 0·2513 Grm. Substanz gaben 0·6383 Grm. Kohlensäure und 0·1682 Grm. Wasser.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 53, 311.

II. 0·2017 Grm. Substanz gaben 0·5125 Grm. Kohlensäure und 0·1343 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_8H_{10}O_2$
C	69·20,	69·27	69·57
H	7·50,	7·34	7·20

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·075 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	850 „
Ausgeflossenes „	400 „
Anfangstemperatur des Bades:	16° C.
End- „ „ „	246° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	110 Mm.
Barometerstand:	742 Mm.

Gefunden	$C_8H_{10}O_2$
4·78	4·72

Alle Eigenschaften dieses Körpers, vornehmlich der Siedepunkt, die grüne Eisenreaktion der alkoholischen Lösung und sein Geruch stehen mit den für Kreosol[1] angegebenen vollkommen im Einklange.

Der mit (α) bezeichnete Antheil war, wie Versuche gezeigt haben, zum grössten Theile ebenfalls Kreosol. Dieses wurde durch Schütteln mit concentrirter Natronlauge entfernt. Dadurch schied sich unter schwacher Erwärmung eine Krystallmasse ab; das ungelöste Öl wurde mittelst Äther getrennt. Nach dem Abdestilliren desselben blieb eine schwach braun gefärbte, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, auf welche metallisches Natrium, das zu ihrer Reinigung verwendet wurde, sehr schwach einwirkte.

Nach mehrfachem Fractioniren endlich, konnte daraus das bei 111—112° C. siedende Toluol abgeschieden werden, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·1976 Grm. Substanz gaben 0·6617 Grm. Kohlensäure und 0·1600 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesell. VIII, 1136.

		C_7H_8
C.....	91·20	91·30
H	8·90	8·70

Zum Ueberflusse habe ich auch eine Probe dieses Kohlenwasserstoffes oxydirt und hiebei Benzoesäure erhalten.

Ausser dem Toluol konnten aus dem Theile (α) noch zwei Körper erhalten werden, deren Siedepunkte bei 136 — 141° C. und bei 166° C. lagern.

Der bei 136—141° C. siedende Theil gab:

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·7653 Grm. Kohlensäure und 0·1986 Grm. Wasser.

		C_8H_{10}
C.....	90·30	90·56
H	9·56	9·44

Dieser Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure, in welchem die erstere überwog, woraus man den Schluss ziehen kann, dass diese Fraktion ein Gemisch von Meta- und Paraxylol ist. Auch die beobachteten Siedepunkte dienen dieser Ansicht zur Bestätigung. Der Siedepunkt 166° C., welcher der dritten Fraction zukommt, ist derselbe, der für Pseudocumol von P. Jannasch[1] angegeben ist. In der That gab auch die Analyse und die Dampfdichte Zahlen, welche auf die Verbindung hinweisen.

0·2335 Grm. Substanz gaben 0·7863 Grm. Kohlensäure und 0·2115 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_{12}
C.....	89·72	90·00
H	10·10	10·00

Dampfdichte:

Angewendete Substanz:	0·0538 Grm.
Angewendetes Quecksilber:	845 „
Ausgeflossenes „	332 „
Anfangstemperatur des Bades:	18° C.
End- „ „ „	200° C.

[1] Ann. Chem. Pharm. 176, 283.

Höhe der wirksamen Quecksilbersäule: ..... 95 Mm.
Barometerstand: ..... 746 Mm.

Gefunden	C_9H_{12}
4·24	4·15

Leider war die verfügbare Menge des Körpers nicht ausreichend, um die Identität mit Pseudocumol durch die Bildung von Xylidinsäure bei der Oxydation zu erhärten.

Ausser den eben aufgezählten drei Kohlenwasserstoffen, konnte ich aus dem Theil (α) kleine Mengen eines bei 236° C. siedenden Körpers abscheiden, der trotz vieler Bemühungen nicht von solcher Reinheit erhalten wurde, um bei der Analyse brauchbare Resultate zu geben.

Der mit (β) bezeichnete Theil besteht der Hauptsache nach auch aus Kreosol, enthält aber neben diesem einen festen Kohlenwasserstoff, den man von der ersteren Verbindung dadurch trennt, dass die ganze von 220—290° C. übergehende Partie mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und während längerer Zeit sich selbst überlassen wird.

Nach ungefähr 48 Stunden findet man dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit meist ein Haufwerk von Krystallen abgeschieden, welche nach dem Abfiltriren und Waschen nur zwischen Filtrirpapier ausgepresst und hierauf mehrmals umsublimirt werden mussten, um vollkommen rein zu sein.

So gereinigt bildet dieser Kohlenwasserstoff eine lockere farblose Krystallmasse, welche aus ziemlich grossen, perlmutterglänzenden, scharf begrenzten, dünnen, anscheinend rhombischen Blättchen besteht, die frisch sublimirt eine bläuliche Fluorescenz besitzen. Er ist in Alkohol und Äther löslich und krystallisirt aus letzterem in compakten, stark lichtbrechenden Krystallen. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig, er sublimirt wenige Grade über seinem Schmelzpunkte, welcher bei 97—98° C. (unc.) liegt. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt.

I. 0·1787 Grm. Substanz gaben 0·6015 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Grm. Wasser.

II. 0·1716 Grm. Substanz gaben 0·5804 Grm. Kohlensäure und 0·1205 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

			$C_{12}H_{12}$
C.....	91·92,	92·25	92·34
H	8·01,	7·79	7·71

Eine nach der Methode von Victor Meyer im Schwefeldampf ausgeführte Dampfdichte ergab:

Angewandte Substanz: .....0·0438 Grm.
Ballon Gewicht leer: ..... 13·7 „
„ „ + Metallegirung: .....260·35 „
„ „ nach der Erhitzung: ..... 101 „
Höhe der wirksamen Metallsäule: ..... 52·5 Mm.
Barometerstand: ..... 747·2 Mm.

Gefunden	$C_{12}H_{12}$
5·35	5·4

Der Kohlenwasserstoff vereinigt sich auch mit Pikrinsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche in Alkohol schwer löslich ist, deren Schmelzpunkt bei 123° C. (unc.) liegt.

Alle Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes stimmen überein, mit den von H. Wieser[1] für Guajen angegebenen, den er aus dem Pyroguajacin durch Reduction mit Zinkstaub erhalten hat. Ein Vergleich desselben mit dem Wieser's bewiess die Identität auf das vollkommenste.

Die Ausbeute an Guajen aus dem Guajakharz ist leider gering, ich erhielt nur etwas über einen Gramm, so dass es einstweilen nicht möglich war, das Studium dieses interessanten Körpers, der seiner Zusammensetzung nach mit einem Dimethylnaphthalin isomer ist, fortzusetzen.

Die Resultate, welche ich im Vorstehenden mitgetheilt habe, stimmen mit jenen, welche Unverdorben,[2] Sobrero, Hlasiwetz[3] und v. Glim[4] erhielten, als sie das Guajakharz der

[1] Siehe vorangehende Abhandlung.
[2] Pogg. 8, 481; 16, 369.
[3] Ann. Pharm. 106, 339.
[4] Ann. Pharm. 106, 379.

trockenen Destillation unterwarfen, bis zu einem gewissen Grade überein, wie die Zusammenstellung zeigen möge:

Producte der trockenen Destillation	Producte der Zinkstaub-Destillation
Guajol	
	Toluol
	Meta- und Paraxylol
	Pseudocumol
Guajacol	⋮
Kreosol	Kreosol
⋮	⋮
Pyroguajacin	Guajen

Statt dem Pyroguacin entsteht bei der Zinkstaubdestillation gleich Guajen.

Die Harze sind oft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, und so umfassend und fruchtbringend dieselben seiner Zeit von Hlasiwetz, Barth u. A. in Bezug auf ihr Verhalten gegen schmelzendes Ätzkali untersucht wurden, so hat sich über die Art der Condensation (Harzbildung) nur höchst Unbestimmtes ergeben. Von dem Verhalten dieser Körperclasse gegen Zinkstaub waren neue Fingerzeige zu hoffen. Die bisher gefundenen Thatsachen sind, so scheint es jedoch, nicht ausreichend um sichere Schlüsse ziehen zu können. Erst wenn eine grössere Anzahl der natürlichen Harze in dieser Richtung eingehend studirt sein wird, dürften sich durch Kombiniren der Resultate beider Reactionen einigermassen berechtigte theoretische Folgerungen ergeben. Ich beabsichtige desswegen noch eine Reihe von natürlichen Harzen in dieser Richtung zu bearbeiten.

Zur Kenntniss der Saligeninderivate.

Von **K. Bötsch.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Cannizzaro und Körner[1] haben schon vor längerer Zeit den Methylsalicylalkohol untersucht und ihn mit dem isomeren Anisalkohol verglichen. Ich habe den Äthylsalicylalkohol dargestellt und gebe im Nachfolgenden eine nähere Beschreibung desselben.

Das Kaliumsalz des Saligenins wurde in wässeriger Lösung mit der theoretischen Menge Äthyljodür in einer Champagnerflasche durch drei Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Der so gewonnene Äthylsalicylalkohol muss, bevor er fractionirt wird, mit schwefeliger Säure, dann mit kohlensaurem Kali, endlich mit Wasser wiederholt geschüttelt werden. Beim Fractioniren dieses Alkoholes hat man die grösste Vorsicht zu gebrauchen, indem derselbe sehr leicht verharzt, besonders wenn die Temperatur nur wenige Grade über den Siedepunkt desselben steigt, oder Spuren von Jodkalium vorhanden sind.

Der Äthylsalicylalkohol stellt eine bei 265° C. siedende, angenehm ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit dar, welche auf 0°C. abgekühlt, zwar krystallinisch erstarrt, jedoch schon bei kleinen Temperaturerhöhungen wieder flüssig wird.

In Wasser unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol oder Äther und gibt die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction. Bei längerem Stehen an der Luft färbt er sich dunkel und scheint sich zu zersetzen.

---

[1] Jahresbericht 1872; 388.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1678 Grm. Substanz gaben 0·4673 Grm. Kohlensäure und 0·1342 Grm. Wasser.

II. 0·2053 Grm. Substanz gaben 0·5716 Grm. Kohlensäure und 0·1607 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen		
	I.	II.	$C_9H_{12}O_2$
C.....	75·92	75·93	76·08
H.....	8·80	8·70	8·45

Ein Versuch, die Dampfdichte nach der Goldschmied-Ciamician'schen Methode zu nehmen, scheiterte an der leichten Verharzung des Alkoholes.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, entsteht fast quantitativ eine Säure, welche bei der Zimmertemperatur eine syrupartige Flüssigkeit vorstellt. Auf 0° C. abgekühlt, erstarrt sie krystallinisch, wird jedoch bei 20° C. wieder flüssig. Diese Eigenschaften stimmen mit denen der Äthylsalicylsäure überein. Ich konnte jedoch nicht genügend Material bekommen um eine beweisende Analyse zu machen. Mit Chromsäuregemisch oxydirt, verharzt sich der grösste Theil des Alkoholes; eine Säure wird dabei nur spurenweise gebildet. Mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen, zersetzt er sich, es entsteht Äthylchlorür und das regenerirte Saligenin wird unter Wasserabspaltung in Saliretin umgewandelt.

Herr O. Bernheimer gibt in seiner Abhandlung „Zur Kenntniss der Röstproducte des Caffees“ [1] der Verbindung, welche in hohem Maase das Aroma des gebrannten Caffees besitzt, die Formel $C_8H_{10}O_2$. Diese von Bernheimer mit „Caffeol“ bezeichnete Verbindung ist isomer mit dem Methylsalicylalkohol. Das Verhalten des Caffeol gegen alkoholisches Kali, gegen Jodwasserstoff und Phosphor und das Product der Kalischmelze, die Salicylsäure, liessen den Schluss als berechtigt erscheinen, diese Verbindung als ein Saligeninderivat zu betrachten. Da Cannizzaro und Körner keine Angaben über den Geruch des Methylsalicyl-

[1] Monatshefte für Chemie, Juni 1880.

alkohols machen, so habe ich auch diesen, ähnlich wie vorher beschrieben, dargestellt. In der That hat auch das Rohproduct einen auffallenden Geruch nach gebranntem Caffee, der sich jedoch beim Reinigen vollsändig verliert. Das Caffeeol kann somit nicht identisch mit Methylsalicylalkohol sein und es bleibt daher für dasselbe als wahrscheinlichster Ausdruck seiner Zusammensetzung:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2OCH_3 & 2 \\ OH & 1 \end{cases}$$

Spuren dieses isomeren Körpers können sich aber bei der genannten Reaction wohl auch bilden und den Geruch des Rohproductes bedingen.

Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

Von Dr. **G. L. Ciamician.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Vor ungefähr einem Jahre hat Herr Dr. Weidel in Gemeinschaft mit mir[1] nachgewiesen, dass im nicht basischen Antheil des animalischen Theers sehr erhebliche Mengen von Pyrrol enthalten sind, und dabei auch zwei bisher unbekannte Homologe desselben, das Homo- und Dimethylpyrrol dargestellt.

Herr Dr. Weidel hat das reiche Material mir zum weiteren Studium überlassen, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm bei dieser Gelegenheit meinen Dank auszudrücken.

Da die ausführliche Untersuchung dieser zum grössten Theile ganz neuen Substanzen noch einige Zeit beanspruchen wird, so sollen hier einige Reactionen kurz besprochen werden, um mir dadurch die Priorität zur weiteren Ausarbeitung derselben zu wahren.

Zunächst waren meine Versuche darauf gerichtet das Homopyrrol durch Oxydation in eine Carbopyrrolsäure zu verwandeln, weil ja dadurch der strenge Beweis geliefert wird, dass das Homopyrrol eine an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe enthält. Indess führten alle Oxydationsversuche nicht zu dem gewünschten Resultate. Es entstehen neben Kohlensäure, Wasser, Essigsäure und Ammoniak sehr geringe Mengen einer nicht flüchtigen, stickstoffhaltigen Säure, welche keine Carbopyrrolsäure ist und daher jedenfalls einem secundären Processe ihre Entstehung verdankt.

---

[1] „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer." „II. Die nicht basischen Bestandtheile." Akad. Berichte, II. Abth., 80. Band, Octoberheft 1879.

Als Oxydationsmittel wurden Kaliumpermanganat in alkalischer und essigsauerer Lösung und Chromsäure in essigsauerer Lösung angewendet. Ebenso erfolglos erwies sich die Oxydation des Methylhomopyrrols, welches analog der Darstellung des Methylpyrrols[1] aus Homopyrrolkalium und Jodmethyl bereitet wurde.

Ich gelangte auf diese Weise zur Erkenntniss, dass mit dem Pyrrol, Homopyrrol etc. als solchen, keine Resultate zu erzielen sind und wählte die Kaliumverbindungen dieser Körper als Ausgangspunkt für meine weiteren Versuche, welche dann auch wirklich von günstigem Erfolge gekrönt wurden.

Von dem Gedanken geleitet, dass sich vielleicht die Imidgruppe des Pyrrolkerns ähnlich den Hydroxylgruppen der Phenole verhalten könnte, versuchte ich durch Einführung von Kohlensäure nach der Kolbe'schen Methode direct vom Pyrrol zu einer Pyrrolcarbonsäure zu gelangen, und in der That wurde die Erwartung durch den Versuch gerechtfertigt.

Wenn man in einer tubulirten Retorte Pyrrolkalium im Kohlensäurestrom erhitzt, so destillirt die Hälfte des als Kaliumverbindung in Reaction tretenden Pyrrols über, und der Retorteninhalt verwandelt sich dabei in carbopyrrolsaures Kalium.[2]

Die Reaction geht am besten zwischen 200° und 220° vor sich, obwohl sie schon bei 180° beginnt und dauert bei 20 Grm. Pyrrolkalium drei bis vier Stunden. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu die Theoretische.

Das Ende der Reaction ist erreicht wenn keine Pyrroldämpfe mehr entweichen; man lässt im Kohlensäurestrom erkalten und löst den Retorteninhalt in Wasser auf, wobei sich immer kleine Mengen von Pyrrol ausscheiden. Die vom Pyrrol befreite wässerige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist braunroth gefärbt und riecht noch nach Pyrrol. Die Reinigung derselben ist in

---

[1] Siehe: Lubavin: Siehe Zeitschrift für Chemie [2] V, 399 und Ch. A. Bell: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XI, 1810.

[2] Die Verbindung $C_4H_3\begin{cases}NK\\COOK\end{cases}$ die nach Analogie zunächst entstehen müsste, habe ich vorläufig nicht isolirt.

Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Man verfährt am besten auf folgende Art: Die Rohkrystallisation wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Bleiacetat gefällt. (Die Säure gibt nämlich ein schwerlösliches Bleisalz.) Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt filtrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält ein weniger gefärbtes Product, welches aber zur Analyse noch nicht tauglich ist. Man löst es wieder in Wasser, entfärbt nochmals mit Thierkohle und entzieht der farblosen wässerigen Lösung die Säure mittelst Äther. Die auf diese Weise gereinigte Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel einer Pyrrolcarbonsäure führen:

0·3012 Grm. Substanz gaben 0·5998 Grm. Kohlensäure und 0·1302 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2$
C.....	54·31	54·05
H	4·80	4·50

Diese Säure ist aber mit der von Schwanert[1] aus dem pyroschleimsauren Ammon und von Weidel und mir[2] aus dem Pyrocoll dargestellten Carbopyrrolsäure nicht identisch.

Sie unterscheidet sich von dieser schon durch ihre grosse Unbeständigkeit. Die neue Säure zersetzt sich beim Liegen an der Luft, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung und auch beim langsamen Abdunsten ihrer ätherischen Lösung, indem sie sich roth färbt und Kohlensäure abspaltet. Sie lässt sich selbst im Wasserstoff- und Kohlensäurestrom nur unter starker Zersetzung sublimiren, während Schwanert's Säure sehr leicht und fast unzersetzt sublimirbar ist. Beim Versuch die Säure durch Erhitzen im Vaccum zu sublimiren, zerfällt sie ganz glatt, ohne sich merklich zu färben, unter heftigem Aufbrausen in Kohlensäure

[1] Ann, Chem. Pharm. 116, 274.

[2] „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleim bei der trockenen Destillation." Monatshefte für Chemie etc. I. Band, IV. Heft, pag. 286.

und Pyrrol. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und schmiltzt, wenn sie im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt wird, unter partieller Zersetzung bei 161° bis 162°, während die gewöhnliche Carbopyrrolsäure in Blättchen krystallisirt und sich erst bei 191·5° unter Zersetzung verflüssigt.

Ich will diese neue Säure, welche also mit der gewöhnlichen Carbopyrrolsäure isomer ist, und für welch letztere ich die Bezeichnung „α Carbopyrrolsäure" vorschlage, „β Carbopyrrolsäure" nennen.

Ich habe von der neuen Säure noch ein Barytsalz durch Neutralisiren ihrer wässerigen Lösung mit Barytwasser und abdampfen im Vacuum[1] dargestellt, welches in dicken, glänzenden Nadeln krystallisirt, während das Baryumsalz der gewöhnlichen Carbopyrrolsäure kleine Blättchen bildet.

0·2154 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·1401 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4NO_2)_2Ba$
Ba.....	38·26	38·37

Ebenso wie das Pyrolkalium verhält sich auch das Homopyrrolkalium gegen Kohlensäure, welches in ganz entsprechender Weise zu einer „Homocarbopyrrolsäure" führt, von welcher ich vorläufig nur eine Analyse des Barytsalzes mittheilen will:

0.4219 Grm. Substanz gaben 0·2542 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3CH_3NO_2)_2Ba$
Ba.....	35·43	35·59

Es ist zu erwarten, dass auch das Dimethylpyrrolkalium sich ähnlich verhalte.

---

[1] Beim Abdampfen der wässerigen Salzlösung am Wasserbad bildet sich durch Zersetzung immer etwas Baryumcarbonat.

Die Möglichkeit in die Kaliumverbindungen des Pyrrols und seiner Homologen direct Kohlensäure einzuführen, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass auch andere Kaliumverbindungen von Imiden sich ähnlich verhalten würden. Ein in dieser Absicht mit der Kaliumverbindung des Carbazols ausgeführter Versuch führte auch wirklich zum gewünschten Resultat. Ich behalte mir vor, demnächst darüber, sowie auch über das Verhalten anderer ähnlich constituirter Kaliumverbindungen stickstoffhaltiger Substanzen gegen Kohlensäure, ausführlich zu berichten.

Das eben beschriebene den Phenolen ähnliche Verhalten des Pyrrols und seiner Homologen gegen Kalium und Kohlensäure veranlasste mich zu versuchen die Kaliumverbindungen der Homologen des Pyrrols durch schmelzendes Ätzkali in die entsprechenden Carbonsäuren überzuführen.

Trägt man Homopyrrolkalium in schmelzendes Ätzkali ein, so schwimmt anfänglich die verflüssigte Kaliumverbindung auf dem geschmolzenen Kalihydrat; nach kurzer Zeit stellt sich eine Wasserstoffentwicklung ein, welche bis zum vollständigen Verschwinden der öligen Schichte anhält, was bei 5 Grm. Homopyrrolkalium etwa eine halbe Stunde dauert. Man erhält aus der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten wässerigen Lösung der Schmelze durch Ausschütteln mit Äther einen krystallisirten Körper, welcher die Eigenschaften der Carbopyrrolsäuren besitzt.

Nach entsprechender Reinigung wurde ein Barytsalz dargestellt, welches die Formel eines carbopyrrolsaurem Baryums hatte:

0·3125 Grm. des Salzes gaben 0·2060 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4NO_2)_2Ba$
Ba.....	38·75	38·37

Die auf diese Art gewonnene Substanz scheint aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der beiden Carbopyrrolsäuren zu sein. Sie schmilzt nämlich bei 175° bis 180° und erscheint unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Nadeln und

Blättchen. Das im Thieröl vorkommde bei 146° siedende Homopyrrol ist daher wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufklärung verschaffen.

Ausser der eben besprochenen wurden vorläufig nur mit dem Pyrrolkalium noch folgende Reactionen mit Erfolg ausgeführt.

Trägt man Pyrrolkalium in Chloroform das mit der 100-fachen Menge absoluten Äther verdünnt wurde, ein, so erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden und es entsteht neben Chlorkalium ein neuer Körper von stark alkalischer Reaction. Die vom gebildeten Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit, wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsauere Lösung mit Kalilauge destillirt. Man erhält so ein farbloses, nach Pyridin und Chinolin riechendes, in Wasser lösliches Öl, welches bei ungefähr 85° siedet. Es ist chlorhaltig und gibt mit Quecksilberchlorid einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einem in langen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirenden Salz, welches Platinchlorid reducirt.

Ebenso wie auf Chloroform reagirt das Pyrrolkalium auf gechlorte oder gebromte Essigsäure. Lässt man auf Monobromessigsäure-Äthyläther in ätherischer Lösung Pyrrolkalium einwirken, so entsteht neben Bromkalium ein saueres dickflüssiges Liquidum, welches ein zerfliessliches Natriumsalz und ein schwerlösliches Silbersalz gibt. Es verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid zu einer in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Doppelverbindung.

Brom wirkt in ätherischer Lösung auch sehr heftig auf das Pyrrolkalium ein, ohne es in Pyrrolroth zu verwandeln und gibt neben Bromkalium einen in Äther löslichen, bromhaltigen, in Nadeln krystallisirenden Körper.

Wie schon erwähnt, hoffe ich in nicht allzu langer Zeit ausführlich über diese Reactionen und die dabei gebildeten Producte berichten zu können.

Spectroskopische Untersuchungen.

Von Dr. G. L. Ciamician.

I. Abhandlung.

(Mit 5 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1880.)

Vor ungefähr anderthalb Jahren hatte ich die Ehre, der hohen Akademie eine kleine Note [1] zu überreichen, in welcher ich auf Grundlage des Studiums von Verbindungsspectren die Möglichkeit in Aussicht stellte, aus den Beziehungen, welche zwischen den Spectren verwandter Elemente bestehen, Schlüsse über die Natur der chemischen Urstoffe ziehen zu können.

Durch eingehenden Vergleich der Spectren von zwanzig Elementen bin ich jetzt in der Lage, die damals angedeuteten Betrachtungen weiter auszuführen.

Die vorliegende Abhandlung enthält, neben der endgiltigen Feststellung der Spectren der Kohlenstoffverbindungen, vergleichende Betrachtungen über die Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe, der Halogene, der Elemente der Stickstoffgruppe, der Elemente der Gruppen des Bors und Kohlenstoffs und der Erdalkalimetalle. Von den Spectren der andern Elemente, also namentlich der schweren Metalle, wird in einer nächsten Mittheilung die Rede sein.

A. Die Spectren der zusammengesetzten Radicale.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass zwischen den Spectren der Elemente einer natürlichen Gruppe einfache Beziehungen bestehen, welche in dem Gesetze der Homologie [2]

[1] „Spectroskopische Untersuchungen", Akad. Ber. 1879, II. Bd., 70, Jänner-Heft.

[2] Siehe: Ciamician, „Über die Spectren der chemischen Elemente und ihre Verbindungen", Akad. Ber. 1877, II. Bd., 76, Juli-Heft, und:

ihren Ausdruck finden, lag es nahe, nachzusehen, ob auch Verbindungsspectren ähnliche Beziehungen aufweisen würden, und namentlich schien es von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob zwischen dem Spectrum einer Verbindung und den Spectren der Componenten irgend welche Beziehung bestehen würde. Es erwiesen sich aber die Spectren der gesättigten Verbindungen alle als durchaus nicht mit den Spectren ihrer Bestandtheile vergleichbar.

Von der Vermuthung geleitet, dass vielleicht die Spectren der zusammengesetzten Radicale günstigere Resultate liefern würden, unternahm ich es, die Spectra der Kohlenstoffverbindungen eingehend zu studiren, da auf diesem Gebiete die ungesättigten Verbindungen eine grosse Rolle spielen und zahlreich vertreten sind.

Über die Spectren der Kohle und über Spectren von Kohlenstoffverbindungen findet man in der Literatur zahlreiche, aber meist sich widersprechende Angaben.

Watts [1] beschrieb (1869) vier verschiedene Spectren der Kohle, die er aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen erhalten konnte. Als erstes Spectrum betrachtete er das Spectrum des Leuchtgasgebläses, das zweite war das jetzige Kohlenoxydspectrum, das dritte ein Spectrum der Bessemerflamme und als viertes beschrieb er ein Spectrum, welches entsteht, wenn man im Kohlenoxyd- oder Kohlensäuregas einen starken elektrischen Funken durchschlagen lässt.

Schon wenige Jahre darauf zog er sein drittes Spectrum zurück, indem er es als mit dem Spectrum des Mangans identisch erkannte. Mittlerweile veröffentlichten A. Wüllner [2] die Spectren des Kohlenoxyds, der Kohlensäure und des Äthylens, Berthelot und Richard [3] das Spectrum des Acetylens, welches A. Wüllner einige Jahre früher für das Spectrum erster Ordnung des Wasserstoffs gehalten hatte.

„Über den Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen." Akad. Ber. 1878, II. Bd., 78, October-Heft.

[1] M. Watts, „On the Spectra of Carbon", Phil. Mag. 38, 349.

[2] Pogg. Ann. 144, 481.

[3] Compt. rend. 68, 1546.

Als im Jahre 1872 Schuster[1] gezeigt hatte, dass man durch metallisches Natrium eine Röhre von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreien kann, wiederholte Watts[2] seine Versuche und konnte wirklich sein zweites Spectrum der Kohle als dem Kohlenoxyd zukommend erklären.

Endlich veröffentlichten Thàlen und Angström 1875 ein Linienspectrum der Kohle.[3]

Wie aus den Untersuchungen der erwähnten Autoren hervorgeht, und wie ich durch meine Untersuchungen bestätigen kann, besitzt der Kohlenstoff zwei von einander verschiedene Spectren, eines erster und eines zweiter Ordnung, und schliesst sich somit der allgemeinen Regel an, dass jedem Stoffe zwei Spectren zukommen. Von den Kohlenstoffverbindungen geben nur drei besondere Verbindungsspectra, und zwar: das Cyan, das Kohlenoxyd und das Acetylen.

Das Cyanspectrum kann nur durch die Cyanflamme hervorgebracht werden. Wenn man reines Cyangas in absolut trockene Wüllner'che Röhren einfüllt und bis auf Bruchtheile von Millimetern mit der Geissler'schen Luftpumpe verdünnt, so erhält man das gewöhnliche Kohlenstoffspectrum und das Stickstoffspectrum erster Ordnung. Enthält die Röhre nur die geringsten Spuren von Feuchtigkeit, so entstehen auch die Spectren von Kohlenoxyd und Acetylen. Lässt man den Inductionsfunken durch eine Röhre, welche Cyangas unter atmosphärischem Druck enthält, durchschlagen, so erhält man neben dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum die Linien des Stickstoffspectrums zweiter Ordnung.

Bei der Darstellung der Spectren von Kohlenoxyd und Acetylen muss die grösste Sorgfalt auf die Reinigung der Gase und der Röhre verwendet werden. Wenn man den Inductionsfunken durch die Gase bei gewöhnlicher Dichte durchschlagen lässt, so erhält man nur die Spectren der Componenten; allerdings ist zu bemerken, dass beim Kohlenoxyd nur bei Anwendung von starken Flaschenladungen, oder der Holtz'schen Maschine

[1] Phil. Mag. 44, 507.

[2] „Note on Carbon Spectra", Phil. Mag. 58, 456.

[3] Nova acta societatis scientiarum Upsalensis (3) 9, 1875.

auch die Linien des Sauerstoffes auftreten. Die Verbindungsspectra entstehen nur in sehr verdünnten Gasen. Enthält die Wüllner'sche Röhre, in welcher man das Kohlenoxyd zum Glühen bringt, die geringsten Spuren von Wasserdampf, so tritt neben dem Kohlenoxydspectrum und der rothen Wasserstofflinie, auch das Spectrum des Acetylens auf; wenn andererseits beim Acetylen, Methan, Äthylen oder irgend einem andern Kohlenwasserstoff nicht jede Spur von Feuchtigkeit entfernt ist, so entstehen neben dem Acetylenspectrum stets auch die Bänder des Kohlenoxyds. Es sind daher die verschiedenen Ansichten über die Spectren der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Deutung wohl begreiflich.

Zum Trocknen der Gase ist nur wasserfreie Phosphorsäure oder Schwefelsäure (von Bimsstein aufgesogen) brauchbar; Chlorcalcium lässt hier gänzlich im Stiche. Die Röhren können nicht durch blosses Durchleiten von trockener Luft und wiederholtes Auspumpen vom Wasserdampf befreit werden, sondern man muss während dieser Operationen das Rohr stark erhitzen, was allerdings bei Röhren, die mit Glashähnen versehen sind, sehr unangenehm werden kann. In einer so vorgerichteten Röhre kann man das Spectrum des Kohlenoxyds und des Acetylens, jedes für sich gesondert, erhalten.

Alle anderen organischen Verbindungen [1] geben, wenn sie sauerstoffhaltig sind, in verdünntem Zustande nur diese beiden Spectra, und zwar beide gleichzeitig. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen gesellt sich auch das Stickstoffspectrum erster Ordnung zu; Kohlenwasserstoffe zeigen alle nur das Acetylenspectrum. Bei gewöhnlicher Dichte geben alle organischen Verbindungen die Spectren ihrer Componenten, und zwar treten die Spectren des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs unter allen Umständen, die Linien des Sauerstoffs und Stickstoffs hingegen nur bei Anwendung von sehr starken Ladungen auf.

Eines Versuches muss ich hier noch erwähnen, welcher wegen seiner Eigenthümlichkeit mitgetheilt zu werden verdient, obwohl er wesentlich nichts Neues darbietet. Wenn man den

---

[1] Kohlensäure gibt nur das Kohlenoxydspectrum, und ich konnte nicht das Kohlensäurespectrum von Wüllner erhalten.

Funken einer Holtz'schen Maschine durch eine mit verdünntem Kohlenoxydgas gefüllte Geissler'sche Röhre überspringen lässt, so kann man, je nachdem man die Schlagweite der Maschine wählt und je nachdem man das Licht des verengten Theiles der Röhre oder jenes der erweiterten Enden derselben untersucht, nach Belieben das Spectrum des Kohlenoxyds, das Kohlenstoffspectrum erster und zweiter Ordnung und die Linien des Sauerstoffs erhalten. Wenn die Knöpfe der mit einer kleinen Leydnerflasche verbundenen Holtz'schen Maschine sich berühren, so gibt das grüne Licht des capillaren Mittelstückes nur das Kohlenoxydspectrum; entfernt man die Knöpfe nur ein wenig, so beginnt neben den Kohlenoxydbändern das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung aufzutreten, bis bei einer gewissen Schlagweite das Kohlenoxydspectrum durch das Letztere ganz verdrängt wird. Bei weiterer Entfernung der Knöpfe geht das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung in das zweiter Ordnung über, und endlich bei noch grösserer Funkenlänge treten auch die Sauerstofflinien auf. Das Licht, welches die erweiterten Theile der Röhre emittiren, ist immer jenes des glühenden Kohlenoxydes.

1. Das Spectrum des Cyans.

Das Cyanspectrum setzt sich aus zwei wesentlich verschieden aussehenden Hälften zusammen, von denen die minder brechbare aus vielen neben einander liegenden canellirten Bändern besteht, während die brechbarere drei von einander getrennte Liniengruppen aufweist. Diese Theilung des Cyanspectrums in zwei Hälften nach ihrem verschiedenen Aussehen gewinnt vollste Berechtigung, wenn man dasselbe mit den Spectren erster Ordnung der Componenten vergleicht. Die drei Liniengruppen der blau-violetten Hälfte sind homolog mit dem brechbareren Theile des gewöhnlichen Kohlenstoffspectrums, indem die Gruppen *C*, *D* und *E* des Cyanspectrums, den ebenso bezeichneten Gruppen des Kohlenstoffspectrums erster Ordnung entsprechen (Taf. III, Cyan- und Kohlenstoffspectrum erster Ordnung). Die minder brechbare Hälfte des Cyanspectrums andererseits entspricht den complicirten canellirten Streifen des allgemein bekannten Stickstoff-Spectrums erster Ordnung.

2. Das Spectrum des Kohlenoxyds.

Ebenso wie das Cyanspectrum lässt sich auch das Spectrum des Kohlenoxyds mit dem Spectrum der Kohle vergleichen, indem es dieselbe Anzahl schattirter Bänder wie das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung enthält. Gleich beim ersten Blick (Taf. III, Kohlenoxyd) wird man erkennen, dass die einzelnen Bänder des gewöhnlichen Spectrums der Kohle (*A*, *B*, *C*, *D*, *E*) mit den gleichbezeichneten Kohlenoxydbändern homolog sind. Die Ähnlichkeit ist eine so grosse, dass namentlich bei kleinen, nicht sehr scharfen Spectralapparaten, die beiden Spectren leicht mit einander verwechselt werden können, um so mehr, als es bei starken Ladungen oft in Folge von Zersetzung vorkommt, dass einige Bänder des Kohlenstoffspectrums im Spectrum des Kohlenoxydes auftreten, nämlich das Band *E* und der erste Streifen des Bandes *C*. Diese Umstände mögen auch wohl dazu beigetragen haben, dass man so lange über die Existenz eines Kohlenoxydspectrums im Zweifel war.

Die Bänder des Kohlenoxydspectrums unterscheiden sich jedoch dadurch von jenen der Kohle, dass sie nicht canellirt sind. Ausser den genannten, mit der Kohle homologen Streifen enthält das Kohlenoxydspectrum noch schwächere Schattirungen (α, β, γ, δ), welche dem Kohlenoxyd allein eigenthümlich sind.

Am rothen Ende ist noch eine ziemlich starke, verschwommene Linie I_0 vorhanden, die einer Sauerstofflinie entsprechen könnte. Vom Sauerstoff kennt man nämlich kein Spectrum erster Ordnung; das sehr verdünnte Gas gibt auch ein Linienspectrum, welches sich sehr stark von jenem, welches bei gewöhnlicher Dichte entsteht, unterscheidet. Es enthält im rothen Felde nur eine Linie, während das vollständige Sauerstoffspectrum deren sehr viele aufweist. Diese rothe Kohlenoxydlinie könnte daher, da sie sich auch durch ihr Aussehen von den anderen, mit dem Kohlenstoff homologen Bändern *A*, *B*, *C*, *D*, *E* dadurch unterscheidet, dass sie nach beiden Seiten hin verschwommen ist, mit der rothen Linie des Spectrums des verdünnten Sauerstoffes verglichen werden.

Durch die Ausnahmsstellung des Sauerstoffes wird aber jedenfalls der Umstand, dass das Kohlenoxydspectrum mit

Sicherheit nur mit dem Kohlenstoffspectrum vergleichbar ist, verständlich.

Die Tragweite dieser merkwürdigen Eigenschaft der Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl ist leicht zu ermessen, wenn man erwägt, dass dieselben Beziehungen, welche zwischen den Spectren von Cyan und Kohlenoxyd und den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten bestehen, auch zwischen den Linienspectren der einzelnen Elemente einer natürlichen Gruppe herrschen. Wie man also aus den Verbindungsspectren dieser zwei Radicale, die, wie alle Verbindungsspectra überhaupt, Spectren erster Ordnung sind, in Folge ihrer Homologie mit den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten, diese letzteren aus dem Verbindungsspectrum erkennen kann; so wird man wohl aus der Homologie der Spectren zweiter Ordnung chemisch verwandter Elemente ähnliche Schlüsse ziehen können. Man wird nach dem Gesagten es wohl als keine gewagte Hypothese betrachten, wenn man annimmt, dass die Ursache der Homologie der Spectren der Elemente einer natürlichen Gruppe darin zu suchen sei, dass solche Elemente qualitativ aus gleicher Materie bestehen.

Die Thatsache, dass Zink und Cadmium, um ein einfaches Beispiel zu wählen, Spectren haben, in welchen jede Linie im Spectrum des einen Elementes ihre homologe in jenem des andern hat, könnte man, für sich genommen, mit Beibehaltung ihrer materiellen Verschiedenheit sich entweder dadurch erklären, dass man die Homologie als Folge ihres ähnlichen chemischen Verhaltens betrachten, oder indem man dieselbe, als durch physikalische Ähnlichkeiten, wie nahezu gleiche Schwingungsart der Atome und andere mehr, verursacht ansehen würde. Hingegen bleibt beim Cyan, welches sich weder in seinen chemischen, noch in seinen physikalischen Eigenschaften der Kohle oder dem Stickstoff ähnlich verhält für die Verwandtschaft der Spectren dieser drei Stoffe nur der eine Erklärungsgrund, dass eben die zwei Elemente im Cyan enthalten sind, und es erscheint daher wohl gerechtfertigt, die Homologie der Spectren chemisch verwandter Elemente dahin zu deuten, dass die Materie, die sie zusammensetzt, eine und dieselbe sei. Natürlich bleibt es vorläufig noch unbestimmt, ob die Atome der Elemente einer Gruppe heterogene oder homogene Bestandtheile enthalten; erst weiteren

Betrachtungen muss es vorbehalten bleiben, darüber Aufschluss zu geben.

3. Das Spectrum des Acetylens.

Das Spectrum des Acetylens ist nicht mit den Spectren der Kohle und des Wasserstoffs vergleichbar, es zeigt also nicht dieselben Charaktere, wodurch die Spectren des Kohlenoxyds und des Cyans für die vergleichende Spectralanalyse eine so hervorragende Stellung einnehmen, sondern schliesst sich dem allgemeinen Verhalten aller anderen Verbindungsspectren an. Die Ursache davon mag wohl darin liegen, dass die zwei eben besprochenen Radicale freie Valenzen haben.

Das Kohlenoxyd $= \overset{\text{II}}{C}O$ ist gewiss als eine ungesättigte Verbindung mit freien Valenzen zu betrachten, ebenso wird dem Cyan bei hoher Temperatur die einfache Formel $(CN)'$ zukommen; allein an ein frei bestehendes Radical $\overset{\text{III}}{C}H$ wird wohl Niemand denken wollen und nur ein Spectrum von $\overset{\text{III}}{C}H$ oder $\overset{\text{II}}{C}H_2$ und $\overset{\text{I}}{C}H_3$ dürfte die Eigenschaften des Spectrums von $\overset{\text{II}}{C}O$ und $\overset{\text{I}}{C}N$ wiederholen.

Das zuerst von Berthelot und Richard beobachtete Spectrum des Acetylens besteht aus vielen feinen, dicht neben einander stehenden Linien (Taf. III, Acetylen), die bei schwacher Vergrösserung sich so wie Bänder ausnehmen und namentlich im rothen und gelben Felde am stärksten sind. Es entsteht, wie erwähnt, immer, wenn man durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen in sehr verdünntem Zustand den Inductionsfunken durchschlagen lässt, und ebenso erhält man es auch, wenn man den Funken eines Inductionsapparates ohne Leydnerflasche zwischen Graphitelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, und zwar gibt nur die den geraden Funken umgebende Aureole unter diesen Umständen das Acetylenspectrum.

Auch auf andere, frei bestehende Radicale die Untersuchungen auszudehnen, war nicht möglich, da die nicht sehr zahlreichen hieher gehörigen Verbindungen, über welche die Chemie verfügt, nur die Spectren ihrer Componenten geben, indem sie vom elektrischen Funken zersetzt werden.

B. Die Spectren der chemischen Elemente.

1. Kohlenstoff und Silicium.

Der Kohlenstoff besitzt, wie fast alle Elemente, zwei Spectra, eines erster und eines zweiter Ordnung. Das Spectrum erster Ordnung ist das gewöhnliche Kohlenstoffspectrum, welches aus fünf Gruppen von schattirten Bändern besteht, wovon eines im rothen, zwei im grünen, eines im blauen und eines im violetten Felde liegen. Salet hat am besten dieses Spectrum wiedergegeben. Am intensivsten ist der erste Streifen der Gruppe *C.* (Taf. III, Kohlenstoff, Spectrum I. Ordnung.) Ausser diesem hat der Kohlenstoff ein zweites, zuerst von Thàlen und Ångström beschriebenes Spectrum zweiter Ordnung, welches auf verschiedene Arten entwickelt werden kann. Am besten erhält man es, wenn man den Funken eines mit Verstärkungsflasche verbundenen Inductionsapparates zwischen Graphitelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt; rein entsteht es aber nur bei einer gewissen Schlagweite, bei kleiner Funkenlänge treten auch die Bänder des Spectrums erster Ordnung auf, namentlich die Liniengruppen im rothen Felde. Ebenso erhält man das zweite Spectrum der Kohle, wenn man durch Röhren, die Kohlenoxyd oder Kohlensäure von gewöhnlicher Dichte enthalten, den Funken einer mit Verstärkungsflasche versehenen Holtz'schen Maschine durchschlagen lässt, man kann daher allgemein sagen, dass es immer dort entsteht, wo sonst bei Anwendung des Inductionsfunkens dasjenige erster Ordnung auftritt. Es entspricht also offenbar einer höheren Temperatur, wie dies auch von allen Spectren zweiter Ordnung der Fall ist.

Das Spectrum zweiter Ordnung des Kohlenstoffes, wenn es vollkommen frei ist von den Linien jenes erster Ordnung, besteht der Hauptsache nach aus einer sehr starken Linie im violetten Felde[1] (Taf. III, Kohlenstoff, Spectrum II. Ordnung), 3*c* und einer

[1] Diese Linie tritt mitunter auch mit dem Spectrum erster Ordnung auf, wenn man durch Dämpfe kohlenstoffhaltige Verbindungen den Funken eines mit Flaschenladung versehenen Inductors überspringen lässt, desswegen hat sie Salet auch beim gewöhnlichen Spectrum der Kohle gezeichnet,

dreifachen Linie im grünen Felde 2*c*, und dann noch aus einer feineren, ebenfalls grünen Linie 1*c*. Die violette Linie ist meistens etwas verbreitert.

Das Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung hat desshalb einen ganz besonderen Werth für die vergleichende Spectralanalyse, weil es den Vergleich mit den anderen der Kohle ähnlichen Elemente gestattet. Zunächst sei das Silicium besprochen:

Das Siliciumspectrum wurde genau zum ersten Male von Salet[1] untersucht und zwar wurde es aus Chlor- und Fluorsilicium mittelst des Inductionsfunkens entwickelt. Ich habe es auf die gleiche Art erhalten und fand dasselbe im Allgemeinen mit den Angaben von Salet übereinstimmend.

Das Linienspectrum des Siliciums besteht in derselben Art, wie etwa das Cyanspectrum aus zwei Hälften. Der brechbarere Theil ist mit dem Spectrum zweiter Ordnung des Kohlenstoffs homolog. Es treten nämlich die Linien 1*c*, 2*c* und 3*c* auf (Taf. III, Silicium), welche den gleichbezeichneten Kohlenstofflinien entsprechen, nur dass sie mehr dem violetten Ende zu verschoben erscheinen. Die Linie 2*c* besteht wiederum aus drei Linien, einer starken und zwei feineren. Dieses Spectrum entsteht aber nur bei Anwendung starker Flaschenladungen, am besten mittelst der Holtz'schen Maschine, bei schwachen Ladungen gesellen sich dazu auch die gestreiften Bänder des Spectrums zweiter Ordnung, wesshalb Salet's Spectrum nicht frei davon ist. Es tritt nämlich ganz analog wie bei der Kohle, um die dreifache Linie 2*c* das schattirte Band *C* und ferner auch das Band *D* auf (Taf. III, Silicium, bei niederer Temperatur). Das Spectrum erster Ordnung allein, ganz frei von den Linien des Spectrums zweiter Ordnung, konnte ich beim Silicium nicht erhalten.

Die minder brechbare Hälfte des Siliciumspectrums erscheint vergleichbar mit den rothen Linien des Sauerstoffspectrums, auf welchen Umstand ich später noch zurückkommen werde. Die

---

ohne zu wissen, dass sie einem anderen Spectrum angehöre. (Siehe: Salet, „Sur les spectres des métalloides," Ann de chim. et de physique, Serie 4, tome 28, pag. 1—71).

[1] Salet, ebendaselbst.

Verschiebung der Linien besteht auch hier in einer Abnahme der Wellenlänge.

2. Bor und Aluminium.

Es war natürlich nahe gelegen, zu untersuchen, in wie weit das Borspectrum jenem der Kohle vergleichbar wäre, und die etwa auftretende Homologie weiter im Aluminiumspectrum zu verfolgen.

Das Spectrum des Bor ist bis jetzt eigentlich so gut als nicht bekannt, wohl kennt man hingegen jenes der Borsäure, welches ein echtes Verbindungsspectrum ist. Salet[1] versuchte das Borspectrum aus dem Borbromid und Borfluorid durch Anwendung des elektrischen Inductionsfunkens zu entwickeln. Es gelang ihm jedoch nicht, dasselbe zu erhalten, da im ersten Falle das Bromspectrum alles verdeckt, im zweiten aber der Gehalt des Borfluorids an Siliciumfluorid die Beobachtung zu unsicher machte. Ich habe die Versuche von Salet wiederholt und zwar mit besserem Erfolge. Das Borbromid liess mich allerdings auch im Stiche, man kann aber das Borfluorid, soweit von Siliciumfluorid frei erhalten, dass dann die äusserst schwach auftretenden Siliciumlinien nicht weiter stören.

Ich habe nämlich das Borfluorid in einer Platinretorte entwickelt, bei Anwendung eines grossen Überschusses von Borsäure, so dass die Bildung von Fluorsilicium durch Einwirkung freier Fluorwasserstoffsäure, auf die Glaswände des Apparates möglichst vermieden wurde. Ausserdem kann man das Borspectrum erhalten, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre einen sehr starken Inductionsfunken (ohne Flasche)[2] zwischen Krystallen von graphitischem Bor überspringen lässt.

Das auf diesen zwei Wegen erhaltene Spectrum ist mit dem Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung homolog. Das reine Borspectrum zweiter Ordnung, besteht wie das Kohlenstoffspectrum, hauptsächlich aus zwei Linien, einer dreifachen grünen $2c$ und einer violetten $3c$ (Taf. III, Bor). Die Liniengruppe $2c$ besteht aus einer starken und zwei schwächeren Linien. Wenn

[1] L. c.

[2] Es ist sehr merkwürdig, dass bei Einschaltung der Flasche in diesem Falle keine Borlinien bemerkbar sind, man sieht nur das Wasserstoffspectrum.

man mit Borfluorid arbeitet und schwache Ströme ohne Flaschenladung anwendet, so gesellt sich zum Spectrum zweiter Ordnung, auch das erster Ordnung, welches seinerseits wieder mit dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum homolog ist. Ich vermochte es, ebensowenig als beim Silicium, für sich allein darzustellen (Taf. III, Bor, bei niederer Temperatur). Es besteht aus den schattirten Bändern *C* und *D*. Rothe Linien enthält das Borspectrum nicht. Die Wellenlängen der eben angeführten Linien sind:

1*c*	510·3	*C*	498·5 496·2 494·3
2*c*	498·1 496·6 496·4	*D*	424·3 419·2 416·6 412·2
3*c*	359·6		

Dieselben Beziehungen, welche zwischen den Spectren der Kohle und des Siliciums bestehen, herrschen auch zwischen den Spectren von Bor und Aluminium. Das Spectrum des Aluminiums besteht nämlich aus zwei Hälften, wovon die eine mit dem Bor-, respective Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung, die zweite mit dem rothen Ende des Sauerstoffspectrums homolog ist.

Über das Aluminiumspectrum herrschen eigentlich jetzt noch einige Zweifel. Das Aluminium ist nämlich auch im Stande zwei Spectren zu liefern.[1] Das Spectrum erster Ordnung, das mit dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum so viel Ähnlichkeit hat, und ein zweites Linienspectrum (Taf. III, Aluminium).

Ich habe mich zur Entwicklung der Spectren des Aluminiums zweier Wege bedient; erstens durch Überschlagenlassen eines starken Inductionsfunkens durch eine Atmosphäre von Aluminiumchlorid (Spectrum zweiter Ordnung), und durch Beobachtung der Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre. Bei Anwendung einer Inductionsrolle ohne Flasche und Einhaltung einer kleinen Schlagweite erhielt ich das von Wüllner[2] zuerst beschriebene Spectrum erster Ordnung,

[1] Wüllner, Poggend. Ann. 135, 512.

[2] Ibid. und H. W. Vogel's: „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe," Taf. II, 14.

durch Einschaltung der Flasche und Entfernen der Elektroden kann man das zweiter Ordnung hervorrufen. Es sind also hiedurch alle Zweifel gehoben über die Existenz des Spectrums erster Ordnung, da durch das Operiren in einem Strome von sorgfältig getrocknetem Wasserstoffgase jede Möglichkeit der Bildung von Aluminiumoxyd, respective eines Spectrums einer solchen Verbindung (siehe Thàlen)[2] vollkommen ausgeschlossen ist.

Das Spectrum zweiter Ordnung des Aluminiums ist, wie gesagt, mit dem Spectrum zweiter Ordnung der Kohle oder des Bors, und in seinem rothen Theile mit den Sauerstofflinien homolog, und daher in zweiter Linie homolog mit dem Siliciumspectrum. Die Linien, welche dem Borspectrum entsprechen, sind stark gegen die brechbarere Seite des Spectrums verschoben.

Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Bor und Aluminium haben also alle unter einander sehr ähnliche Spectren und zeichnen sich auch durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Spectren erster Ordnung geben, aus.

3. Die Erdalkalimetalle.

Das Magnesium.

Das Spectrum zweiter Ordnung des Kohlenstoffs ist nicht nur wegen seiner Ähnlichkeit mit den Spectren der andern, der Kohle chemisch nahe stehenden Elementen, für die vergleichende Spectralanalyse von Bedeutung, sondern ganz besonders desshalb, weil es uns einen Einblick gewährt in den Zusammenhang des Kohlenstoffes mit den Metallen der Gruppe der alkalischen Erden, auf welchen man sonst wohl nie gedacht haben würde.

Das Magnesiumspectrum ist nämlich merkwürdigerweise mit dem Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung homolog, und zwar ist die Ähnlichkeit dieser beiden Spectren eine so grosse, dass man ohne Messung auf den ersten Blick sie für identisch halten möchte. Das Spectrum des Magnesiums besteht wie bekannt hauptsächlich aus einer dreifachen grünen Linie (Taf. III, Magnesium, Spectrum zweiter Ordnung) 2*c* und einer violetten 3*c* genau wie das Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung. Die violette Linie erhält man nur bei Anwendung starker Flaschenladungen zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasser-

[2] Nova acta Upsal. 1875.

stoffatmosphäre. In Betreff der Lage sind die Linien beim Magnesium im Vergleiche zum Kohlenstoff gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, und zwar ist der Unterschied der Wellenlänge für die violette Linie grösser als für die grünen.

Noch mehr wird der Zusammenhang zwischen Kohle und Magnesium bestätigt dadurch, dass es mir gelungen ist, ein zweites, dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum entsprechendes Magnesiumspectrum erster Ordnung zu entdecken (Taf. III, Magnesium, Spectrum erster Ordnung).

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass bei kräftigen Funkenentladungen, wie man sie von Inductionsapparaten erhält, neben den geraden Funken eine sogenannte Aureole auftritt, welche namentlich leicht sichtbar wird, wenn man den Funken anbläst. Wie schon Salet und Lecoq de Boisbandran gefunden haben, gibt dieses Licht nur Spectren erster Ordnung, beziehungsweise Spectren, die man sonst nur in verdünnten Gasen beobachtet. Schaltet man Flaschen ein, so verschwindet diese Aureole sofort. Wenn man nun den Inductionsfunken ohne Flaschenverstärkung zwischen Magnesiumeletkroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, so erhält man, namentlich bei passender, nicht zu grosser Schlagweite neben dem bekannten Magnesiumspectrum ein neues, welches dem Kohlenstoffspectrum erster Ordnung entspricht. Es entsteht zunächst um die Liniengruppe $2c$ ein schattirtes Band, welches mit dem gleichbezeichneten des Kohlenstoffspectrums erster Ordnung homolog ist; es besteht, wie dort, aus vier Streifen, wovon der erste der intensivste ist. Dessgleichen treten die Bändergruppen B und D auf. Bei sehr starker Vergrösserung lösen sich diese schattirten Bänder in viele feine, dicht neben einander stehende Linien auf, so dass man dieses neue Spectrum, das ich aber für sich allein nie erhalten konnte, wohl mit Recht als das Spectrum erster Ordnung des Magnesiums betrachten kann.

Die Verschiebung der canellirten Bänder des Magnesiumspectrums erster Ordnung gegenüber der homologen Bänder des gewöhnlichen Kohlenstoffspectrums findet natürlich im selben Sinne statt, wie beim bekannten Magnesiumspectrum zweiter Ordnung.

Die Deutung dieser merkwürdigen Übereinstimmung ist nach dem in der Einleitung erwähnten wohl nahe gele-

gen.[1] Ich werde bei der Zusammenstellung der Resultate am Schlusse dieser Abhandlung noch ausführlich darüber sprechen.

Calcium, Strontium und Baryum.

Die Homologieverhältnisse der Spectren dieser drei Metalle habe ich schon vor drei Jahren darzulegen versucht.[2] Ich sah mich genöthigt, diese Gruppe einem erneuerten Studium zu unterwerfen, weil ich damals die Spectren dieser drei Metalle nur aus Verbindungen im Fulgutator entwickeln konnte, da mir die Metalle als solche nicht zur Verfügung standen. Daher ist auch in jener Abhandlung die Deutung der Homologie keine ganz richtige, indem mich die Verbindungsspectren, welche bei dieser Art des Experimentirens immer auftreten, an einer richtigen Beurtheilung der Metallspectren hinderten.

Die Figuren Calcium, Strontium und Baryum auf Tafel II, geben die Linienspectren der drei Metalle wieder. Die Wellenlänge der homologen Liniengruppen nimmt vom Calcium zum Baryum zu. Die gleichbezeichneten Liniengruppen erscheinen homolog; allerdings lässt sich die Vergleichung nicht immer bis ins Detail verfolgen, ein Umstand, welcher hauptsächlich dahin zu deuten ist, dass die vorliegenden Spectren noch immer keine vollständigen sind.[3]

Die eben beschriebenen Spectren von Calcium, Strontium und Baryum lassen sich mit dem Spectrum des Magnesiums, dem ersten Gliede der Reihe der Erdalkalimetalle nicht vergleichen,

[1] Wie ich aus dem 6. Hefte der Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie (IV, 459) entnehme, das mir zukam, nachdem die vorliegende Abhandlung schon vorgelegt war, haben die Herren G. D. Liveing und J. Dewar gefunden, dass das Spectrum eines Gemisches von Wasserstoff und Magnesium sehr ähnlich dem Spectrum des Kohlenwasserstoffes sei.

Ich habe auch die Beobachtung gemacht, dass, wenn man den Inductionsfunken ohne Verstärkungs-Flasche zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, neben dem Magnesiumspectrum erster und zweiter Ordnung ein neues Spectrum auftritt, welches mit dem Acetylenspectrum die grösste Ähnlichkeit hat. Ich habe diese Beobachtung nicht mitgetheilt, weil ich sie zum Ausgangspunkt einer näheren grösseren Untersuchung zu machen die Absicht hatte.

[2] „Über die Spectren d. chem. Elemente u. ihrer Verbindungen" Akad. Ber. II. Abth., 76. Bd., Juli-Heft 1877.

[3] Siehe meine Abhandlung: „Über den Einfluss der Dichte und Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen, pag. 6. Die Gruppe der Halogene.

weil dem letzteren eine grosse Anzahl von Linien abgehen, welche in den genannten Spectren enthalten sind. Ein glücklicher Umstand aber macht es doch möglich, die Beziehungen des Magnesiums zu den anderen Metallen der Reihe in deren Spectren wiederzufinden.

Wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre den Funken eines starken mit Flasche verbundenen Inductionsapparates zwischen metallischen Elektroden von Calcium oder Strontium überspringen lässt, so erhält man die eben beschriebenen Spectren, wenn man aber ohne Flasche und mit einer kleinen Inductionsrolle arbeitet, so treten in den Spectren bei genügend grosser Funkenlänge sehr eigenthümliche Veränderungen auf: Die rothen Linien treten ganz zurück, und die brechbareren verändern ihre Intensitäten derart, dass die Spectra mit jenem des Magnesiums homolog werden (Taf. III, Calcium bei niederer Temperatur und Strontium bei niederer Temperatur). Von den vielen blauen und violetten Linien bleibt nur die Linie $2c$ der Gruppe α, und von den grünen die Linie $3c$ der Gruppe β zurück, welche beide Linien den gleich bezeichneten Magnesiumlinien entsprechen. Es gelingt nicht immer, alle anderen Linien des Spectrums mit Ausnahme der eben genannten vollständig zum Verschwinden zu bringen, es ist aber sehr leicht, diese charakteristischen Linien sofort zu erkennen, wenn man nämlich, wie es zum Gelingen des Versuches unbedingt nothwendig ist, die Schlagweite entsprechend gross wählt; dann erscheinen die Linien $2c$ und $3c$ als sogenannte lange Linien. Das Verschwinden der violetten Linien der Gruppe γ wurde schon von Lockyer[1] beobachtet.

Ganz analog dem Calcium verhält sich auch das Strontiumspectrum. Es treten, wenn man in der oben beschriebenen Weise vorgeht, alle Linien zurück bis auf die Linien $1c$, $2c$, $3c$ und $4c$, welche, wie beim Calcium, wieder als lange Linien erhalten werden können. Die Linien $1c$, $2c$ und $3c$ sind wieder mit den schon oft genannten Magnesiumlinien homolog, es tritt aber dazu noch die Linie $4c$, welche wir bisher beim Calcium, Magnesium und Kohlenstoff noch nicht angetroffen hatten. Sie liegt bei diesen Elementen schon im Ultravioletten. Bei Magnesium und Kohlenstoff habe ich sie zuweilen bei photographischen Aufnahmen dieser Spectren

[1] Compt. rend. 32, 660.

erhalten, sie ist auch auf diesem Wege von Dr. Müller[1] erhalten worden und liegt unweit *H*. Beim Kohlenstoff hat sie eine noch kleinere Wellenlänge. Zur sicheren Aufnahme dieser Linien sind aber Apparate mit Quarzprismen und Quarzlinsen unentbehrlich. Beim Baryum gelang es mir nicht so leicht, die entsprechende Veränderung des Spectrums hervorzurufen, da ich nicht über metallisches Baryum verfügte, allein es ist selbst, wenn man mit Baryumnitratlösung im Fulgurator arbeitet möglich, bei passender Funkenlänge und schwachem Inductionsapparate ein Spectrum zu erhalten, welches nur die Linien 2*c*, 3*c* und 4*c* enthält.

Die minder brechbaren Linien der Spectren der Erdalkalimetalle lassen sich mit den rothen Sauerstofflinien vergleichen, worauf ich noch beider Besprechung der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe zu sprechen kommen werde.

Nach dem eben Gesagten lässt sich somit das Magnesium-, respective das Kohlenstoffspectrum in den Spectren der Erdalkalimetalle wieder erkennen.

4. Die Gruppe des Sauerstoffs (O, S, Se, Te).

Nach meinen Erfahrungen über die Homologieverhältnisse der Spectren von Elementen einer natürlichen Gruppe, war es vorauszusehen, dass zwischen den Spectren der Stoffe, welche zur Reihe des Sauerstoffs gehören, auch ähnliche Beziehungen bestehen würden, so dass der folgende Absatz gleichsam eine Fortsetzung meiner zwei früheren, schon citirten Abhandlungen bildet.

Wie ich das für die Gruppe der Halogene durchgeführt habe, so gilt das auch für die Reihe der Elemente der Sauerstoffgruppe, dass die Homologie erst beim Vergleiche der vollständigen Spectren der einzelnen, in diese Gruppe gehörigen Elemente zur Giltigkeit kommt. Ich werde in dieser Abhandlung nicht alle Partial-Spectren anführen, da dies ohnehin Gegenstand einer anderen Mittheilung sein soll, und werde mich beschränken, ausser den vollständigen Spectren nur noch jene Partialspectren zu besprechen, welche entweder neue Linien enthalten, oder wesent-

[1] Siehe: „Studien zur Spectralanalyse" von N. Lockyer, 1879, S. 80

liche Unterschiede in der relativen Intensität derselben auf weisen.

Der Sauerstoff gibt bei gewöhnlicher Dichte ein Spectrum, das schon von Plücker und Hittorf beschrieben wurde. Beim Vergleiche desselben mit jenem des Schwefels bemerkt man aber, dass eine Reihe von Linien unter diesen Umständen dem Sauerstoffspectrum fehlen die im Schwefelspectrum vorhanden sind. Wenn man aber das Spectrum des verdichteten Gases entwickelt, so treten neue Linien hervor, welche das Sauerstoffspectrum mit dem Schwefelspectrum vergleichbar machen.

Um das Spectrum des verdichteten Sauerstoffs zu beobachten, habe ich mich zweier Apparate bedient, die auf Taf. I Fig. 1 und 2[1] wiedergegeben sind. Der eine (Fig. 2) besteht aus einem Recipienten *A*, der mit der Spectralröhre *R* und mit dem Druckrohr *D* verbunden ist. Der Recipient *A* hat noch eine Seiten-Tubulatur *a*, durch welche der Sauerstoff (entsprechend gereinigt und getrocknet) in den Apparat geleitet wird.

Wenn die Luft gänzlich aus demselben entfernt ist, schmilzt man die Röhren *a* und *b* zu und füllt die Druckröhre nach und nach mit Quecksilber.

Die Dichte des Gases wird dadurch langsam vergrössert und durch die Höhe der drückenden Quecksilbersäule gemessen. Der zweite Apparat, der keine sehr sorgfältige Reinigung des Gases zulässt, aber viel bequemer ist, als der eben beschriebene, ist im Wesentlichen derselbe, den ich vor zwei Jahren bei dem Studium des Spectrums des verdichteten Chlorgases benützt habe. Er besteht (Fig. 1) aus dem Gasentwicklungssrohr *G*, welches an zwei *U*-förmigen Röhren *A* und *B* angeschmolzen ist, die das Spectralrohr *R* tragen. Alle Gefässe werden früher beschickt, bevor man sie an einander anschmilzt und zwar *G* mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Braunstein, *A* mit festem Ätzkali und *B* mit Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Zwischen *B* und *G* ist noch ein Manometerrohr angebracht, das mit Quecksilber bis zur Hälfte gefüllt und zugeschmolzen wird. Nachdem alle Luft aus dem Apparate entfernt ist, schmilzt man das Röhrchen *b* zu und nun

[1] In einem Fünftel ihrer natürlichen Grösse.

steigt der Druck langsam, dessen Höhe am geschlossenen Manometer gemessen wird.

Das auf diese Art erhaltene Spectrum des verdichteten Sauerstoffs enthält eine Anzahl neuer Linien, die sonst entweder ganz fehlen, oder nur als schwache, verschwommene Schattirungen angedeutet sind. So treten die Liniengruppen *f*, *g*, *h* und *i* im grünen Felde auf, von welchen nur die letzteren im Spectrum des Sauerstoffs von gewöhnlicher Dichte als schwache Nebel sich kundgeben, ebenso erscheint die Gruppe c viel deutlicher. Die Linie 2 der Gruppe b wird nun doppelt, dadurch, dass eine neue, minder brechbare Linie sich zu ihr gesellt. (Sauerstoff bei gewöhnlicher Dichte und bei 220 Ctm. auf Taf. II).

Von den Partialspectren des Schwefels will ich nur jenes Spectrum hervorheben, welches beim Operiren mit dem verdünnten Dampfe desselben entsteht, weil es eine neue Liniengruppe enthält, die im Sauerstoffspectrum entsprechend verschoben, wieder auftritt. Es ist dies die Gruppe *d*, welche im Spectrum des Schwefeldampfes von gewöhnlicher Dichte, nur durch eine schwache Schattirung vertreten ist. (Taf. II, Schwefel verdünnt).

Zur Beobachtung des Spectrums des verdünnten Schwefeldampfes habe ich mich folgenden Apparates bedient. Ein gewöhnliches Spectralrohr *r* ist in einer weiteren Röhre *G* aus schwer schmelzbarem Glase so eingeschlossen, dass die zwei Elektrodendrähte *a b* aus derselben berausragen. Diese äussere Röhre dient als Luftbad und hat zu diesem Behufe bei *c* eine kleine Öffnung, damit beim Erhitzen die Luft entweiche. Zur gleichmässigeren Erwärmung dient noch der Mantel *m* aus Kupferblech. Letzterer ist mit einem Schlitz versehen, den man beim Beobachten dem Spalt des Spectroskopes zukehrt. (Taf. I, Fig. 3).

Die Spectren vom Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind einander homolog, indem die einzelnen Liniengruppen (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l*, *m*, *n*) in den vollständigen Spectren dieser vier Elemente immer wiederkehren, (Taf. II, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur). Allerdings zeigt jedes derselben gewisse Eigenthümlichkeiten, die nicht in den andern wiederkehren. Die homologen Liniengruppen sind, wenn man vom Sauerstoff ausgeht, gegen das violette Ende des Spectrums verschoben.

5. Die Gruppe des Stickstoffs (N, P, As, Sb).

Ich habe vor ungefähr drei Jahren (1877) die Spectren des Phosphor, Arsen und Antimon mit einander verglichen und gezeigt, wie die Linien dieser drei Spectren einander entsprechen.

Meine damaligen Aufzeichnungen, sind aber lückenhaft, weil ich zur Entwicklung der Spectren dieser drei Elemente die Chlorverbindungen (in Fulgatoren) angewendet hatte, wobei das sehr intensive Chlorspectrum die anderen Linien zum Theile verdeckte. Zur vorliegenden Arbeit wurden die Substanzen in den von mir vor zwei Jahren beschriebenen Spectralkugelröhren verdampft und die Dämpfe bei verschiedener Dichte durch den Inductionsfunken, oder die Holtz'sche Influenzmaschine zum Glühen gebracht. Beim Antimon wurde das Spectrum durch Beobachtung des zwischen Antimonelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringenden Inductionsfunken erhalten. Ich werde mich auch hier auf die Wiedergabe der vollständigen Spectren beschränken und will nur noch bemerken, dass das Arsenspectrum, welches bei geringer Dampfdichte entsteht, sich am meisten dem vollständigen Spectrum nähert (Taf. II, Arsen), während Arsendampf von gewöhnlicher Dichte (auch Arsenigesäuredampf) ein Spectrum liefert, welches nur die Hauptlinien des Arsenspectrums enthält.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass das Stickstoffspectrum zweiter Ordnung nur zum Theile den Spectren der übrigen Glieder dieser Reihe entspricht. Es ist nur das rothe Ende des Spectrums des Stickstoffs, die Gruppe α (Taf. II, Stickstoff) mit der Doppellinie 1*N*, welche auch in den drei anderen Spectren wiederkehrt. Die Spectren des Phosphors, Arsens und Antimons sind aber unter einander homolog, und zwar sind es die Liniengruppen *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l* der drei Spectren, welche einander entsprechen. Der brechbarere Theil der Spectren der Elemente der Stickstoff-Gruppe ist aber auch homolog mit den brechbareren Abschnitten der Spectren der Elemente der Gruppe des Sauerstoffs.

6. Das Fluor.

Vor zwei Jahren [1] habe ich die Homologieverhältnisse der Spectren der Halogene (Cl, Br, J) ausführlich besprochen und

[1] Über den Einfluss der Dichte und Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen, l. c.

gezeigt, wie in den vollständigen Spectren dieser drei Elemente fast jede Linie im Spectrum des einen Elementes, eine entsprechende in den Spectren der zwei anderen hat.

Ich hatte damals das Fluor nicht in die Untersuchung einbezogen. Das Spectrum desselben ist von Salet [1] aus Fluorsilicium entwickelt und untersucht worden. Jetzt habe ich die Versuche wiederholt und kann die Angaben Salet's nur bestätigen.

Das Fluorspectrum enthält nur rothe Linien, es kann daher nur mit den minder brechbaren Theilen der Spectren der anderen drei Halogene verglichen werden; die rothen Linien des Fluorspectrums sind aber mit den minder brechbaren Linien der Spectren der Halogene homolog. Das Fluor zeigt also den Halogenen gegenüber dasselbe Verhalten, wie der Stickstoff in Bezug auf die anderen Elemente der Stickstoffgruppe.

Da ich, wie erwähnt, die Spectren der Halogene schon einmal ausführlich besprochen habe, so gebe ich, anstatt die drei Zeichnungen zu wiederholen, auf Taf. IV die Mittelwerthe der Scalentheile der einzelnen Linien des rothen Feldes aus den Spectren der drei Elemente (Cl, Br, J), um sie mit dem Fluorspectrum vergleichen zu können. Wie man sieht, ist die Homologie eine vollständige, die vier Gruppen α, β, γ und δ entsprechen einander auf das vollkommenste, und namentlich die zwei für die Halogenen charakteristischen Linien der Gruppe γ, 1 *Fl* und 2 *Fl* treten auch im Fluorspectrum mit derselben Intensität auf.

Die brechbareren Linien der Spectren der drei anderen Halogene sind homolog mit dem brechbareren Theile der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe, wovon gleich jetzt ausführlich die Rede sein soll.

7. Die minder brechbareren Abschnitte der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te) verglichen mit dem minder brechbaren Theilen der Spectren von Silicium, Aluminium und der Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba).

Es wurde schon an mehreren Stellen dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass die minder brechbaren Theile der

[1] „Sur les Spectres des Metalloides" l. c. pag.

Spectren der Elemente Silicium und Aluminium, sowie der Erdalkalimetalle, mit Ausnahme des Magnesiums dem minder brechbaren Theile des Sauerstoffspectrums, respective den Spectren seiner Homologen vergleichbar sind. Die Spectren von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind homologe Spectren, bei der Besprechung ihrer Homologie wurde aber schon hervorgehoben, dass jedes derselben gewisse Eigenthümlichkeiten in der Ausbildung der einzelnen Liniengruppen aufweise, so dass die Spectren der einzelnen Elemente einer Reihe sich sowohl durch die Verschiebung der homologen Linien, als auch durch andere, kleinere Verschiedenheiten von einander unterscheiden. Wenn man die minder brechbaren Theile der Spectren von Calcium, Strontium und Baryum mit den minder brechbaren Hälften der Spectren der Elemente der Sauerstoffreihe vergleicht, so tritt die Homologie am deutlichsten hervor, wenn man die minder brechbaren Theile der Spectren von jenen Elementen zum Vergleiche wählt, die in einer horizontalen Reihe der Mendelejeff'schen Tabellen stehen, oder anders gesagt, deren Atomgewichte einander am nächsten stehen. So entsprechen die minder brechbaren Theile der Spectren von Silicium, Aluminium und Calcium dem minder brechbaren Theile des Schwefelspectrums, die minder brechbare Hälfte des Strontiumspectrums jener des Selenspectrums und der minder brechbare Antheil des Baryumspectrums jenem des Tellurspectrums.

Das rothe Ende des Spectrums des Schwefels besteht aus den sechs Gruppen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *f*, wovon *a* und *c* sehr schwach sind. Das minder brechbare Ende des Siliciumspectrums enthält alle diese Liniengruppen mit Ausnahme der letztgenannten (Taf. IV Silicium, minder brechbarer Theil), und zwar mit allen ihren Eigenthümlichkeiten. Die Doppellinie 1 in der Gruppe *b* kehrt im Siliciumspectrum wieder, ebenso die zwei starken, von vielen schwächeren begleiteten Linien in den Gruppen *e* und *f*. Dasselbe, was vom Silicium gilt, lässt sich auch von dem minder brechbaren Theile der Spectren von Aluminium und Calcium sagen, sie enthalten auch die Liniengruppen *b*, *d*, *e*, *f* und beim Calcium tritt auch die schwache Gruppe *a* auf. (Taf. IV, Aluminium, minder brechbarer Theil; Calcium, minder brechbarer Theil.)

Die minder brechbare Hälfte des Spectrums des Strontiums lässt sich am besten mit dem weniger brechbaren Theile des Selenspectrums vergleichen. Es sind wieder die sechs Liniengruppen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* (Taf. IV, Strontium, minder brechbarer Theil), welche vollständig im Spectrum des Selens wiederkehren.

Dasselbe gilt vom Baryum und Tellur. Die im rothen, gelben und grünen Theile des Tellurspectrums auftretenden Liniengruppen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, sind mit den gleich bezeichneten Linien im minder brechbaren Theile des Spectrums von Baryum homolog (Taf. IV, Baryum, minder brechbarer Theil).

Die brechbareren Hälften der Spectren von Calcium Strontium und Baryum sind, wie früher besprochen wurde, mit dem Magnesiumspectrum zu vergleichen.

8. Die brechbareren Abschnitte der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te), verglichen mit den brechbareren Theilen der Spectren von Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Antimon.

Dieselben Beziehungen, welche zwischen den minder brechbaren Theilen der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe und jenen der Elemente Silicium, Aluminium, Calcium, Strontium und Baryum bestehen, herrschen auch zwischen den brechbareren Theilen der Spectren von Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und jenen der Elemente Chlor, Brom, Jod und Phosphor, Arsen, Antimon. Auch hier kann man sagen, dass, obwohl in den Spectren die einzelnen Gruppen einander homolog sind, man doch beim Vergleiche der Spectren der Elemente dieser drei Gruppen unter einander, immer jene Elemente am besten zu wählen hat, deren Atomgewichte am nächsten liegen, und welche daher eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden. Also Schwefel, Chlor, Phosphor; Selen, Brom, Arsen und Tellur, Jod, Antimon. Allerdings ist noch zu bemerken, dass die Elemente Chlor und Brom sich doch mehr dem Sauerstoff und Schwefel, anstatt dem Schwefel und Selen zu nähern scheinen.

Der brechbarere Abschnitt des Schwefelspectrums besteht aus den schon früher erwähnten acht Liniengruppen *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l*, *m*, *n*, wir finden dieselben sowohl beim Chlor, als auch beim Phosphor (Taf. IV, Schwefel; Chlor, brechbarerer Theil; Phosphor,

brechbarerer Theil) wieder; allerdings scheint der brechbarere Antheil des Chlorspectrums dem entsprechenden Theile des Sauerstoffspectrums näher zu stehen als dem Schwefelspectrum, namentlich gilt das von den Liniengruppen *i* und *h*.

Das Selenspectrum erweist sich in seinem brechbareren Theile als homolog mit jenem der Spectren von Brom und Arsen. Die Liniengruppen *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *x*, *k*, *l*, und selbst die Linie *w*, die dem Schwefelspectrum abgeht, kehren im brechbareren Theile des Arsenspectrums wieder. Das Bromspectrum zeigt in seinen grünen und blauvioletten Abschnitten eine grössere Verwandtschaft zum Schwefelspectrum, namentlich durch das Ausbleiben der Linie *w* und das Auftreten der Gruppen *m* und *n*. Es wiederholt somit das Verhalten des Chlorspectrums (Taf. IV, Selen; Brom, brechbarer Theil; Arsen, brechbarer Theil).

Am schönsten und deutlichsten gestalten sich die Homologie-Verhältnisse der brechbareren Theile der Spectren von Tellur, Jod, und Antimon. Namentlich gilt das von den beiden ersteren, bei welchen die Verschiebung der homologen Linien eine sehr geringe ist und sich daher die brechbareren Partien dieser beiden Spectren bis zum Verwechseln ähnlich sehen. Die Gruppen *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *x*, *k*, *l* und die Doppellinie *w* treten in allen drei Spectren in derselben Ausbildung auf und können, namentlich beim Tellur und Jod, als ein schlagendes Beispiel dienen für die Homologie gewisser Spectrentheile von Elementen, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tafeln bilden und deren Atomgewichte sich in Folge dessen nahe stehen.

C. Zusammenstellung der Resultate.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenstellen:

1. Der Kohlenstoff hat zwei Spectren, eines erster und eines zweiter Ordnung und schliesst sich daher der allgemeinen Regel, dass jedem Elemente zwei Spectren zukommen, an.

2. Von den Kohlenstoff-Verbindungen haben bloss das Cyan, das Kohlenoxyd und das Acetylen eigene Verbindungsspectren.

3. Die Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl stehen in einfacher Beziehung zu den Spectren erster Ordnung ihrer Com-

ponenten, und zwar ist die brechbarere Seite des Kohlenoxyd- und Cyanspectrums mit jener des Kohlenstoffspectrums homolog, andererseits ist die minder brechbare Hälfte des Cyanspectrums mit jener des Stickstoffspectrums erster Ordnung zu vergleichen.

4. Die Spectren zweiter Ordnung des Kohlenstoffes, Bors, Siliciums, und Aluminiums sind unter einander homolog, wobei aber zu bemerken ist, dass die minder brechbare Seite der Spectren von Silicium und Aluminium ihre entsprechende, in den Spectren der Kohle und des Bors nicht findet, und mit den minder brechbaren Theilen der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe vergleichbar ist. Bor, Silicium und Aluminium haben auch Spectren erster Ordnung, die dem Spectrum erster Ordnung der Kohle entsprechen.

5. Die Spectren erster und zweiter Ordnung des Kohlenstoffs und des Magnesiums sind einander vollständig homolog.

6. Die brechbarere Hälfte der unter einander homologen Spectren des Baryums, Strontiums und Calciums ist mit dem Magnesiumspectrum homolog.

7. Die Spectren der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind unter sich vollständig homolog, und zwar sowohl nach der brechbareren, als auch nach der minder brechbaren Seite.

8. Die Spectren von Phosphor, Arsen und Antimon sind nur in ihren rothen Antheilen mit dem Spectrum des Stickstoffs zu vergleichen und dessgleichen erscheinen nur die minder brechbaren Abschnitte der Spectren der Halogene mit dem Fluorspectrum homolog.

9. Die minder brechbare Seite der Spectren von Silicium, Aluminium, Calcium, Strontium und Baryum ist mit jener der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog, und zwar lassen sich am besten jene Elemente mit einander vergleichen, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden; also: Schwefel, Silicium, Aluminium, Calcium; Selen, Strontium, und Tellur, Baryum.

10. Die brechbarere Seite der Spectren von Chlor, Brom, Jod und Phosphor, Arsen, Antimon ist mit dem brechbareren Theile der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog, wobei wieder die Elemente Schwefel, Chlor, Phosphor;

Selen, Brom, Arsen und Tellur, Jod, Antimon, am besten miteinander zu vergleichen sind.

Die Verwandtschaftsverhältnisse, welche die Spectren der chemischen Elemente zeigen, stehen, wie man sieht, in nächster Beziehung zu den Regelmässigkeiten, welche Mendelejeff, Lothar Mayer u. A. bei der Vergleichung der Atomgewichte der Elemente aufgefunden haben; es wird daher am Platze sein, hier etwas näher darauf einzugehen.

Die Atomgewichte der Anfangsglieder der Verticalreihen der Mendelejeff'schen Tabellen bilden die Grundlage der Atomgewichte aller übrigen Glieder der Reihe, da sich jedes derselben bekanntlich aus dem Atomgewichte des Grundelementes und eines Vielfachen von „16" zusammensetzt. Dem entsprechend findet man nun, dass das Spectrum der Grundelementes einer solchen Verticalreihe entweder ganz oder theilweise in allen Spectren der Elemente derselben wiederkehrt, indem es die eine Hälfte desselben ausmacht, während die andere Hälfte jedesmal mit einem Theile des Spectrums der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog ist. Der Zuwachs eines Vielfachen von „16" im Atomgewichte des Elementes einer Verticalreihe entspricht also im Spectrum desselben einem Theile des Spectrums desjenigen Elementes, dessen Atomgewicht eben „16" ist. In der Reihe des Sauerstoffs sind die Spectren der höheren Glieder ganz mit jenem des Grundelementes homolog, also sowohl in den brechbareren, als auch in den minder brechbaren Partien, weil in diesem Falle die Grundzahl der Atomgewichtsreihe gleich der Zahl ist, die hinzuaddirt werden muss, um zu den höheren Gliedern zu gelangen.

Es ist noch hervorzuheben, dass (soweit wenigstens meine bisherigen Untersuchungen reichen) in den Spectren der elektropositiven Elemente die minder brechbare Seite des Spectrums der Sauerstoffgruppe wiederkehrt, und folglich das Spectrum des Grundelementes der brechbareren Seite derselben entspricht, während in den Spectren der elektronegativen Elemente das Spectrum der Sauerstoffgruppe in der brechbareren Hälfte wiederkehrt, und jenes des Grundelementes durch die minder brechbare vertreten ist.

Es wurde schon öfters hervorgehoben, dass, obwohl die Spectren der Sauerstoffgruppe unter einander homolog sind, doch

jedes einzelne gewisse Eigenthümlichkeiten der Liniengruppirung der homologen Liniengruppen aufweist. Diese Eigenthümlichkeiten wiederholen sich auch in den Spectren der Elemente anderer Reihen, die in der brechbareren oder minder brechbaren Hälfte mit den Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog sind. Es zeigt sich in Folge dessen, dass die Homologie am deutlichsten hervortritt wenn man die betreffenden Theile der Spectren der Elemente, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden, mit einander vergleicht.

Grundelemente a	B 11	C 12	N 14	O 16	Fl 19	Na[1] 23	Mg. 24
$a + 1.16$	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35·5	K 39	Ca 40
$a + 4.16$	—	—	As 75	Se 79	Br 80	Rb 85	Sr 88
$a + 7.16$	—	—	Sb 122	Te 128	J 127	Cs 133	Ba 137

Ich muss noch die Stelle des Magnesiums in der vorliegenden Tabelle rechtfertigen. Magnesium pflegt man oft nach dem Beryllium zu stellen; in neuerer Zeit haben aber L. F. Nilson und O. Peterson[2] durch die Bestimmung der specifischen Wärme des Berylliums jedenfalls nachgewiesen, dass das genannte Element nicht vor das Magnesium zu stellen ist. L. Meyer[3] glaubt, dass es am besten zwischen Bor und Kohle seinen Platz finden würde. Wenn das Beryllium das Grundelement der Reihe der Erdalkalimetalle wäre mit dem Atomgewichte 9·3, so müsste das Magnesium als $9 \cdot 3 + 16$ in die zweite Horizontareihe zu stehen kommen, und folglich müsste nach dem bisher Gesagten sein Spectrum im minder brechbaren Theile Linien zeigen, welche

[1] Betreffs der Alkalimetalle kann ich bis jetzt naturlich nichts Bestimmtes behaupten, da ich diese Gruppe noch nicht vergleichend untersucht habe.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI., 381.

[3] Ebendaselbst XI., 576.

mit dem minder brechbaren Theile des Schwefelspectrums homolog sein würden, ähnlich, wie dies beim Silicium und Aluminium der Fall ist; das Magnesiumspectrum enthält aber überhaupt keine rothen Linien.

Gleich zu Anfang der vorliegenden Abhandlung wurde die Homologie der Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl mit den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten eingehend erörtert, und nun zeigt es sich, dass ganz ähnliche Beziehungen auch zwischen den Spectren der Elemente bestehen. Wie nun also die Spectren von Kohlenoxyd und Cyan mit dem Spectrum der Kohle desshalb homolog sind, weil eben beide Verbindungen Kohlenstoff enthalten, so könnte man ähnliche Ursachen für die Homologieverhältnisse der Spectren der Elemente vermuthen. Man könnte somit den Grund der Homologie der Spectren der Elemente in der Art ihrer Zusammensetzung erblicken, und wenn man an dieser Hypothese festhält, so liessen sich daraus folgende Folgerungen ziehen:

1. Die Spectren der Elemente Kohlenstoff, Bor und Magnesium sind einander vollständig homolog. Die drei genannten Elemente bestehen daher aus gleicher Materie, die sich in verschiedenen Condensationsstufen befindet, welche in der Verschiebung der homologen Linien Ausdruck findet. Die Atomgewichte von Bor und Kohlenstoff stehen einander nahe; Magnesium ist $2.12 = 24$. Das Beryllum gehört wahrscheinlich in dieselbe Gruppe, die man füglich die Gruppe der kohlenstoffähnlichen Elemente, oder die Gruppe der „Carbonoïden" nennen könnte. Ich hoffe in kurzer Frist über das Spectrum des Berylliums das Nöthige mittheilen zu können.

2. Die Spectren von Silicium und Aluminium sind untereinander homolog, und zwar entspricht die brechbarere Seite dem Spectrum der Kohle, die minder brechbare jenem des Sauerstoffspectrums.

Silicium besteht daher aus Kohlenstoff und Sauerstoff, entsprechend dem Atomgewichte $12 + 16 = 28$.

Das Aluminium enthält den Kohlenstoff in der Form des Bors (vielleicht des Berylliums) und Sauerstoff, wie sein Atomgewicht $11 + 16 = 27$ schon andeutet.

3. Die Elemente der Gruppe der Erdalkalimetalle haben Spectren, deren brechbarerer Theil dem Spectrum des Magnesiums und deren minder brechbarer Theil jenem der Spectren der Elemente der Sauerstoffreihe entspricht. Daher bestehen Calcium Strontium und Baryum aus Kohlenstoff in Form des Magnesiums und aus Sauerstoff in den Condensationsformen des Schwefels, Selens und Tellurs, entsprechend den Atomgewichten: $Ca = 24 + 16$, $Sr = 24 + 4.16$, $Ba = 24 + 7.16$.

4. Die Elemente der Gruppe des Sauerstoffes bestehen alle aus gleicher Materie, die sich in verschiedenen Stadien der Condensation befindet, welche in der Verschiebung der homologen Linien und in gewissen anderen Eigenthümlichkeiten in der Ausbildung der homologen Liniengruppen im Spectrum Ausdruck findet. Die Atomgewichte der Elemente dieser Reihe sind:

$O = 16$, $S = 16 + 1.16$, $Se = 16 + 4.16$, $Te = 16 + 7.16$

5. Die Halogene bestehen alle aus Fluor und aus Sauerstoff in verschiedenen Formen der Condensation; die Atomgewichte der Elemente dieser Gruppe $Cl = 19 + 16$, $Br = 19 + 4.16$ $J = 19 + 7.16$ drücken dieselben Beziehungen aus. In dieser Reihe hat man bekanntlich schon vor sehr geraumer Zeit die Zusammengesetztheit einzelner Glieder derselben vermuthet und sich ebenfalls dieselben aus Fluor und Sauerstoff bestehend gedacht.

6. Die Spectren der Elemente der Stickstoffgruppe sind im minder brechbaren Theile mit jenem des Stickstoffspectrums, im brechbareren Antheile mit jenem der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog. Dementsprechend bestehen die Elemente der Stickstoffgruppe aus Stickstoff und Sauerstoff in verschiedenen Condensationsstufen, was auch mit den Atomgewichten: $N = 14$, $P = 14 + 16$, $As = 14 + 4.16$, $Sb = 14 + 7.16$ übereinstimmt.

Wenn man an dieser Hypothese festhält, so erscheinen die merkwürdigen Beziehungen der Atomgewichte der Elemente zu einander vollkommen verständlich. Wir haben es dann bei den sogenannten Elementen der anorganischen Chemie wirklich mit homologen Reihen zu thun, die ganz und gar den homologen Verbindungsreihen der organischen Chemie an die Seite zu stellen

sind, was übrigens schon von verschiedenen Autoren vermuthet wurde, und die Elemente einer Verticalreihe sind als homologe Elemente zu betrachten.

Weiter sehen wir, dass mit steigender Condensation der Materie der elektropositive, metallische Charakter immer mehr hervortritt, es haben die höheren Glieder einer Reihe immer mehr minder metallische Eigenschaften, so z. B. das Antimon, Tellur, Silicium, das Aluminium und selbst das Jod.

Auch begreift man leicht, dass die Elemente einer horizontalen Reihe, namentlich bei hohen Atomgewichten manche Verwandtschaft miteinander aufweisen, so z. B. das Tellur mit Antimon, weil gerade bei den höheren Gliedern der eine, allen Reihen gemeinsame Bestandtheil am meisten vorherrscht.

Über die Art der Bindung der Atome der Grundelemente Kohle, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, bei der Bildung der anderen Stoffe kann man sich zur Stunde natürlich keine Vorstellung machen, jedenfalls müssen da andere Gesetze obwalten, als diejenigen, welche bei der Entstehung der gewöhnlichen Verbindungen gelten. Wahrscheinlich hängt damit die Valenz und die wechselnde Valenz der bisherigen Elemente zusammen.

Es kommt noch in Betracht, dass die Mendelejeff'schen Gesetzmässigkeiten der Atomgewichte nur nahezu gelten, es ist nicht genau $16 + 19 = Cl$, da das Atomgewicht des Chlors $= 35 \cdot 457$ ist; wenn nun wirklich das Chlor aus Fluor und Sauerstoff besteht, so hängt die Frage, warum das Chlor nicht genau das Atomgewicht 35 habe, mit jener andern zusammen, ob überhaupt das Moleculargewicht in allen Fällen ganz genau gleich der Summe der Atomgewichte sei, oder ob das auch nur annähernd gelte.

Die bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeit, bei so einfachem Sachverhalte, die Elemente wirklich zu zersetzen, kann nicht als Gegengrund für die aufgestellte Hypothese geltend gemacht werden, da selbst die künstliche Überführung verschiedener allotroper Zustände ineinander bis jetzt in manchen Fällen nicht bewerkstelligt werden konnte (Diamant).

Es ist wahrscheinlich, dass die sämmtlichen heutigen Urstoffe sich auf die typischen Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor werden zurückführen lassen; damit ist

aber allerdings nicht gesagt, dass dieselben als die letzten Componenten der Materie zu betrachten seien.

Dieser Abhandlung ist noch eine fünfte Tafel beigegeben mit photographischen Aufnahmen von Spectren, und zwar der Spectren von Kohle (zweiter Ordnung), Magnesium (zweiter Ordnung), Calcium und Strontium bei hoher und niederer Temperatur. Die Spectren wurden auf engliche Gelatine-Emulsionplatten photographisch aufgenommen mit Hilfe eines allerdings sehr primitiven Apparates, welcher im Principe dem Spectrographen von H. W. Vogel entsprach.

Man kann trotz der mit Recht gerühmten Empfindlichkeit der trockenen Gelatineplatten doch mit Sicherheit nur die blauen und violetten Linien aufnehmen, die weniger brechbaren Theile des Spectrums können nur in Ausnahmsfällen, wo man über besonders günstige Intensitätsverhältnisse verfügt, wie z. B. beim Sonnenspectrum, oder beim Wasserstoffspectrum mit Vortheil photographisch aufgenommen werden. Daher habe ich mich auf das Photographiren des brechbareren Endes des Spectrums beschränkt, und die Tafel 5 soll eben zur objectiven Demonstration der Homologieverhältnisse, welche zwischen Kohle und Magnesium und zwischen letzterem und Calcium und Strontium bestehen, dienen; es ist hier immer nur die violette mit $3c$ bezeichnete Linie, welche aufgenommen werden konnte, und die in allen vier Spectren wiederkehrt.

Ich hoffe demnächst, mit besseren Apparaten ausgerüstet, namentlich durch Anwendung von Quarzprismen noch andere Photographien von Spectren bringen zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde zum grössten Theile im physikalischen Cabinete des Herrn Prof. Dr. Pierre an der technischen Hochschule, die photographischen Aufnahmen im chemisch-physikalischen Institut des Herrn Prof. Dr. J. Loschmidt ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, hiermit beiden Herren Professoren öffentlich meinen Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr. Hermann W. Vogel in Berlin, welcher mir in liebenswürdigster Weise mit seiner reichen Erfahrung zu Hilfe kam, bin ich ebenfalls zu vielem Danke verpflichtet; und endlich kann ich

nicht umhin, dem hiesigen Photographen Herrn Dr. Székely meinen wärmsten Dank auszudrücken für die seltene Zuvorkommenheit, mit welcher er mir beim praktischen Erlernen des photographischen Verfahrens zur Seite gestanden hat und für die grosse Liberalität, mit der er auch forthin mir sein Atelier zur Verfügung stellte.

NACHSCHRIFT.

Über das Spectrum des Berylliums.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

In der Sitzung des 1. Juli hatte ich die Ehre, der hohen Akademie eine Abhandlung zu überreichen, in welcher ich die Homologie der Spectren der chemischen Elemente zum Gegenstande eines eingehenden Studiums machte. Ich habe bei der Besprechung der Spectren der Elemente Kohlenstoff, Bor und Magnesium hervorgehoben, dass es sehr wünschenswerth wäre, auch das Spectrum des Berylliums zu kennen. Durch die Freundlichkeit des Inhabers der hiesigen Firma Schorm und Comp., welcher mir in seinem Laboratorium auf elektrolitischem Wege dargestelltes Beryllium zur Verfügung stellte, bin ich schon jetzt in der Lage über das Spectrum dieses seltenen Metalles Einiges mitzutheilen. Ich benütze die Gelegenheit um Herrn Schorm für seine Liebenswürdigkeit meinen Dank auszudrücken.

Das Spectrum des Berylliums wurde erhalten durch Beobachtung des zwischen Berylliumelektroden in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgase überspringender Inductionsfunken; dabei ist die Einschaltung einer Leydener Flasche unbedingt nothwendig.

Das Spectrum des Berylliums schliesst sich vollkommen an die Spectren der Kohle, des Bors und des Magnesiums an. Es ist mit diesem vollständig homolog.

Vom Beryllium konnte ich bisher nur ein Spectrum zweiter Ordnung erhalten. Es besteht genau so wie das Kohlenstoffspectrum aus einer dreifachen Linie $2c$ im grünen Feld und aus einer intensiven violetten Linie $3c$. Die schwache gelbgrüne Linie

1*c* des Kohlenstoffes und des Magnesiums konnte ich bis jetzt nicht auffinden.

Die Wellenlängen dieser Linien sind nach meinen vorläufigen Messungen:

	Bor		Beryllium		Kohlenstoff
2*c*	498,1	2*c*	509,7	2*c*	514,6
	496,6		508,8		512,8
	496,4		508,0		513,2
3*c*	359,6	3*c*	401,5	3*c*	427,0

Wie man sieht, liegen die Linien des Berylliums zwischen jenen des Kohlenstoffs und des Bors. Ich werde demnächst sowohl die Zeichnung des Berylliumspectrums, als auch die Resultate einer genaueren, endgiltigen Wellenlängenmessung veröffentlichen.

Das Beryllium würde somit in einer Horizontalreihe mit dem Kohlenstoff, Bor und Magnesium in den Mendelejeff'schen Tabellen gehören. Alle diese vier Elemente haben unter einander homologe Spectren, in welchen rothe Linien fehlen.

Der in dieser Abhandlung begründeten Hypothese zufolge würden alle diese vier Stoffe aus derselben Materie in verschiedenen Stadien der Condensation bestehen und man kann diese Gruppe der Elemente Kohlenstoff, Bor, Beryllium und Magnesium die Gruppe der Carbonoïden nennen.

Über Phenolorthosulfosäure und ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Von Dr. **J. Herzig.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Barth und Senhofer[1] erwähnen, dass Phenolorthosulfosäure bei höherer Temperatur in der Kalischmelze neben Brenzcatechin auch andere zum Theil in Wasser unlösliche Producte liefert, welche sie aber nicht näher untersucht haben.

Das Studium dieser Verbindungen war die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, da nach Analogie zu erwarten war, auf diesem Wege zu einem neuen isomeren Diphenol zu gelangen.

Bei der Darstellung der Phenolorthosulfosäure bin ich aber auf Schwierigkeiten gestossen, die es einigermassen nöthig gemacht haben, die Verhältnisse auch in dieser Beziehung genauer zu studiren. Diese Schwierigkeit bestand darin, dass es mir trotz wiederholten Umkrystallisirens der Kaliumsalze niemals gelingen konnte, das Kaliumsalz der Orthosulfosäure mit 2 Molekülen Krystallwasser zu erhalten. Diese Thatsache haben schon Engelhart und Latschinoff[2] beobachtet, ohne sie aber richtig zu deuten. Solomanoff,[3] der die Reaction später genauer studirte, constatirte, dass das Kaliumsalz der Orthosulfosäure je nach Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt, stellte aber zugleich die Behauptung auf, dass beim Behandeln von Phenol mit Schwefelsäure noch eine dritte von der Para- und Orthophenolsulfosäure verschiedene Sulfosäure entstehe, was von

1 Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 973.
2 Zeitsch. f. Chem. N. F. 4, 75.
3 Zeitsch. f. Chem. N. F. 5, 295.

Kekulé bestritten wurde. Neuerdings hat Degener[1] wieder den Krystallwassergehalt von 2 Molekülen als ein Kriterium für die Reinheit des orthophenolsulfosauren Kaliums benützt.

Unter diesen Umständen ist es vielleicht nicht uninteressant, meine Erfahrungen, welche ich in dieser Richtung bei zwei Darstellungen, bei welchen jedesmal 500 Gr. Phenol verarbeitet wurden, zu machen Gelegenheit hatte, hier kurz mitzutheilen.

Die Thatsache, dass man nie ohne weiters das Kaliumsalz mit 2 Molekülen Wasser, sondern immer ein solches mit geringerem Wassergehalt erhält, als dieser Formel entspricht, muss ich nach meinen Beobachtungen vollinhaltlich bestätigen. Dieser Mindergehalt an Krystallwasser rührt keinerwegs von beigemengtem Salze der Parasulfosäure her, da sonst durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Trennung möglich wäre, abgesehen davon, dass das Kaliumsalz der Parasäure in so charakteristischen Formen krystallisirt, dass man es bei einiger Übung in jedem Gemisch erkennen kann. Es lässt sich aber auch ein vollkommen objectiver Beweis dafür erbringen. So habe ich zweimal beim Umkrystallisiren von Partien von 11·5% resp. 13·2% Wassergehalt, nachdem mindestens die Hälfte der Substanz auskrystallisirt war, aus den Mutterlaugen ein Salz mit einem Wassergehalt von 8·7% resp. 10·5% gewinnen können. Dies wäre absolut unmöglich, wenn die Partien aus einem Gemenge von Para- und Orthokaliumsalz bestünden, da dass paraphenolsulfosaure Kalium viel schwerer löslich ist und die Mutterlauge daher, wenn nicht Orthokaliumsalz, so doch mindestens ein Salz mit grösserem Krystallwassergehalt enthalten müsste, als ihn das ursprüngliche noch nicht umkrystallisirte Product gezeigt hat.

Das Kaliumsalz der Orthosulfosäure muss also demnach je nach Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren. Obwohl man nun alle möglichen Zahlen erhalten kann, vermuthe ich doch, dass es wesentlich nur zwei Formen sind, in denen dasselbe krystallisirt, u. z. entweder mit 2 Molekülen Krystallwasser oder ganz wasserfrei. Diese Vermuthung stützt sich auf den Umstand, dass man bei der getrockneten Substanz ganz deutlich

[1] Journal f. prakt. Chem. N. F. 20, 302.

matte, verwitterte und glänzende nicht verwitterte Krystalle unterscheiden kann.

Ein vollkommen wasserfreies Kaliumsalz der Orthophenolsulfosäure ausschliesslich und ganz rein darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Hingegen erhält man leicht das Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser. Auch hier habe ich die Umstände nicht ermitteln können, unter denen man nur dieses Salz ausschliesslich erhält, allein die Krystalle sind so charakteristisch und erreichen eine solche Grösse, dass sie sehr leicht mechanisch ausgelesen werden können.

Die folgende Bestimmung zeigt, dass dieselben genau 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

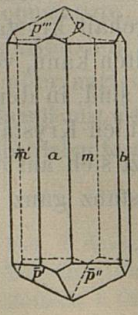
0·7972 Gr. Substanz verloren bei 130° 0·1152 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4OHKSO_3+2H_2O$
$H_2O =$	14·45	14·51

Es ist nie gelungen, aus diesen wohl charakterisirten Krystallen beim nochmaligen Umkrystallisiren ein Salz von einem Wassergehalt zu bekommen, der wieder genau 2 Molekülen Krystallwasser entspricht. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass das Kaliumsalz der Phenolorthosulfosäure nicht constant mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt.

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen. Er theilt mir darüber Folgendes mit.



Rhombisch

$$a : b : c = 0{\cdot}7790 : 1 : 0{\cdot}4586$$

Formen

$$a(100)\ b(010)\ m(110)\ p(111)$$

Spaltbarkeit: ausgezeichnet $a(100)$.

Winkel.

Flächen		Rechnung	Messung
am	100·110	37°55	37°43
ap	100·111	61 51	62 0
pm	111·110	53 15	53 12
pm'	111·1$\bar{1}$0	81 40	81 41

Obwohl man sich nun leicht diese Krystalle verschaffen kann, so muss man doch, sofern grössere Mengen nöthig sind, sich nach einem anderen Kriterium der Reinheit des Orthokalisalzes umsehen. So habe ich denn meine folgenden Versuche mit einem Salze angestellt, welches unter dem Mikroskope keine Krystalle von der Form des Parasalzes zeigte, und welches bei 240° schmolz.

So sehr ich auch die Beobachtung von Solomanoff über den verschiedenen Wassergehalt des Orthosalzes bestätigen muss, so habe ich mich doch vergebens bestrebt, die dritte Sulfosäure, resp. deren Kaliumsalz aufzufinden. Alle Partien schmolzen bei 240—243°, wenn sie sich nicht durch ihre Krystallform als paraphenolsulfosaures Kalium erwiesen. Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich erwähnen, dass ich auch die Paraverbindung in messbarer Form erhalten habe und dass ihre krystallographische Bestimmung die vollkommene Identität mit dem von Bodewig[1] und von Rath[2] gemessenen Kaliumsalz der Phenolparasulfosäure ergab.

Um die bei der Kalischmelze des Orthosalzes entstehenden Producte zu untersuchen, wurde dasselbe zu je 50 Gr. mit der 5—6fachen Menge Kali geschmolzen, u. z. so lange, bis beim Ansäuern ein starker Geruch nach schwefeliger Säure wahrgenommen werden konnte. Der ätherische Auszug wurde nach dem Verjagen des Äthers destillirt. Es ging zuerst ein Gemisch

[1] Groth., Zeitschr. f. Krystall. 1, 585.
[2] Pogg., Ann. 138, 551.

von Äther und Wasser, dann Phenol und endlich zwischen 230—250° Brenzcatechin in namhafter Menge über. Weiterhin stieg das Thermometer sehr rasch auf 300° und über diese Temperatur hinaus destillirte eine zähe dicklichte Flüssigkeit, welche aber bald theilweise erstarrte. Vollkommen fest konnte ich diese Substanz auch nach längerem Stehen nicht erhalten, vielmehr zeigte sie immer Krystalle, welche in einer syrupösen Masse eingebettet waren. In diesem Zustande lieferte dieselbe mit Eisenchlorid eine schmutzigbraune Färbung.

Die Reindarstellung dieser Substanz bietet ganz enorme Schwierigkeiten, da der dickflüssige Theil den Krystallen sehr hartnäckig anhaftet. Von der Hauptmenge desselben wurden die Krystalle in der Weise befreit, wie es Barth und Schreder bei ihren Diphenolen gethan haben, u. z. durch Schütteln der heissen, sehr verdünnten wässerigen Lösung, bis sich die harzartigen Massen zu Tröpfchen vereinigen und erstarren. Die so abgeschiedene braune Masse enthält aber noch sehr viel von dem krystallisirten Körper, so dass diese Operation mehrmals wiederholt werden muss. Ist der grösste Theil der Unreinigkeit so entfernt, so zieht man die wässerige Lösung mit Äther aus und sublimirt den nach Verjagen des Äthers bleibenden Rückstand langsam im Wasserstoffstrome. Das so erhaltene Sublimat gibt keine Eisenreaction mehr, krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, in Nadeln, welche bei 156—158° (uncorr.) schmelzen und liefert bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel eines Diphenols stimmen.

0·2735 Gr. lieferte 0·7743 Gr. Kohlensäure und 0·1306 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$
C =	77·21	77·42
H =	5·30	5·37

Die Schwerlöslichkeit, der Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt lassen es, wie ich glaube, nicht zweifelhaft, dass die so erhaltene Substanz mit dem von

Linke[1] aus Phenolparasulfosäure erhaltenen Diphenol identisch ist.

Von den über 300° siedenden Antheil erhielt ich gewöhnlich 2—3% von dem angewandten Kaliumsalz. Die Reindarstellung geht nur unter grossen Verlusten an Material vor sich.

Um sicher entscheiden zu können, ob das Diphenol seine Entstehung der Orthosulfosäure verdankt oder nicht, habe ich mich bestrebt, eine grössere Menge der oben erwähnten grossen Krystalle mit 2 Molekülen Krystallwasser zu erhalten. Bei der darauf vorgenommenen Schmelze erhielt ich 1·9% einer über 300° siedenden Substanz, aus welcher ich auch das Diphenol vom Schmelzpunkte 156—157° erhalten konnte. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus, da beim Arbeiten im Kleinen die Verluste bei den verschiedenen Reinigungs-Operationen sehr beträchtlich sind.

Die Voraussicht, auf diesem Wege zu einem neuen isomeren Diphenol zu gelangen, ist also nicht in Erfüllung gegangen. Ein sehr geringer Theil des Orthokaliumsalzes scheint vielmehr sich in das entsprechende Parasalz umgewandelt zu haben, während der bei weitem grössere Antheil intact bleibt und als solcher Brenzcatechin liefert. Was aber die gar zu geringe Ausbeute an Diphenol betrifft, so muss erwähnt werden, dass Linke[2] beim reinen Parasalz nicht mehr als 5—6% rohes Diphenol erhalten hat. Dabei darf man überdies nicht vergessen, dass beim Parasalz das Diphenol als einziges Reactionsproduct auftritt, während ich neben 2% Diphenol (roh) bis gegen 8% reines Brenzcatechin gewinnen konnte.

---

[1] Journal f. prakt. Chem. N. F. 8, 43.

[2] L. c.

Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure.

Von **Albert Cobenzl.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Rembold (Berl. Ber. 1875, p. 1496) hat mehrere Versuche gemacht, die Constitution der Ellagsäure durch Behandlung derselben mit Natriumamalgam aufzuklären. Es gelang ihm auch wirklich mehrere Producte zu erhalten; er konnte aber dieselben wegen Mangel an Rohmaterial nicht genauer untersuchen.

Da nun mittlerweile die Constitution der Ellagsäure durch die Untersuchungen von Barth und Goldschmiedt (Berl. Ber. 1879, p. 1237) bekannt geworden ist und ich in der Lage war über grössere Mengen Rohmaterials verfügen zu können, so glaubte ich, die Hydrirung der Ellagsäure wieder aufnehmen zu sollen.

Leider zeigte es sich, dass bei dieser Reaction vornehmlich braune, schmierige Zersetzungsproducte erhalten werden und die krystallisirten Körper, die dabei entstehen, nicht in jedem Falle und auch bei Verarbeitung von grossen Quantitäten Ellagsäure (nahezu ein Kilo) nur in so geringen Mengen gebildet werden, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht durchgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde mögen auch die lückenhaften Angaben der folgenden kurzen Mittheilung entschuldigt werden.

Ein Versuch, die Ellagsäure mit Zinn und Salzsäure, also in saurer Lösung, zu hydriren, schlug fehl, da sich dieselbe nicht in Lösung bringen liess. Ich war also genöthigt die Operation in alkalischer Lösung vorzunehmen, wobei, wie oben erwähnt, der missliche Umstand eintrat, dass die Hauptmasse der Ellagsäure eine weitergehende Zersetzung erleidet.

Vorerst ist zu bemerken, dass das Rohmaterial aus Divi-Divi durch folgendes vereinfachtes Verfahren dargestellt ward. 15 Kilo Schoten habe ich in einem eisernen Mörser gröblich zerstossen, das feine Pulver von den Kernen und äusseren Hülsen abgesiebt und mit Wasser mehrmals einige Tage hindurch digerirt, die wässerige Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure oder Galläpfelaufguss zur Syrupdicke eingedampft, mit kochendem Wasser versetzt und die ausgeschiedene Ellagsäure abfiltrirt. Die unreine Säure kochte ich bis zur Erschöpfung zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und verwendete sie so zu den Versuchen. Auf diese Art erhielt ich zwischen 6 und 7 Procent noch etwas bräunlich gefärbter Substanz.

Alle Operationen wurden am Rückflusskühler unter sorgfältigster Vermeidung von Luftzutritt gemacht.

1. Durch Behandeln von Ellagsäure mit der gleichen Menge Natrium (als 4% Amalgam) durch 3 Stunden erhielt ich in ganz geringer Menge einen Körper, dessen Reactionen mit Eisenvitriol etc. und Aussehen übereinstimmen mit denen eines Körpers, den Rembold (oben citirte Abhandlung) auch auf ähnliche Weise erhalten hatte. Seine Analysen passen auf die Formel $C_{14}H_{10}O_7$. Er krystallisirt in seideglänzenden gelblichen Nadeln und gibt mit Eisenvitriol eine schöne blaue Färbung.

2. Bei der 24 Stunden lang dauernden Behandlung von Ellagsäure mit der gleichen Menge Natriums erhielt ich nach dem Ansäuern, Ausschütteln und Abdestilliren des Äthers eine gelbbraune mit Krystallen untermengte Masse, die mit kaltem Wasser behandelt, sich in zwei Partien theilen liess. Es blieben feine weisse Nadeln zurück (Substanz *A* circa 2 Proc.) und in Lösung ging die Schmiere nebst einer zweiten leichter löslichen Substanz *B* (auch ungefähr 2 Proc.). Beide wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei zu bemerken, dass *A* leicht weiss zu erhalten war, *B* hingegen immer etwas dunkel blieb. Beide geben mit Eisenchlorid eine weinrothe auf Zusatz von kohlensaurem Natron grün werdende Farbe, reagiren sauer und lassen sich bei 100° bis zu constantem Gewichte trocknen. Der Körper *A* lässt sich aus der Lösung in Alkali mit Salzsäure unverändert wieder ausfällen. *B* hat Rembold in seiner Abhandlung auch beschrieben, konnte aber denselben nicht rein erhalten.

Er lässt sich unverändert in schönen goldgelb glänzenden Nadeln sublimiren.

Bei der Verbrennung gaben die bei 100° getrockneten Substanzen

I 0·2757 Gr. der Substanz *A* gaben 0·5270 Gr. Kohlensäure und 0·0887 Gr. Wasser,

II 0·2354 Gr. von *A* gaben 0·4532 Gr. Kohlensäure und 0·0755 Gr. Wasser,

in Procenten

	I	II
C	52·50	52·12
H	3·56	3·57

Daraus rechnet sich die Formel (unter Beibehaltung von C_{14})

$$C_{14}H_{10}O_9 \text{ mit } \begin{cases} C & 52·17 \\ H & 3·10 \end{cases}$$

I 0·3121 Gr. der Substanz *B* gaben 0·6973 Gr. Kohlensäure und 0·0984 Gr. Wasser,

II 0·1640 Gr. der sublimirten Substanz *B* gaben 0·3681 Gr. Kohlensäure und 0·0515 Gr. Wasser,

in Procenten

	I	II	
C	60·94	61·22	(sublimirt)
H	3·49	3·49	

Berechnet man eine Formel, so erhält man

$$C_{14}H_{10}O_6 \text{ mit } \begin{cases} C & 61·31 \\ H & 3·65 \end{cases}$$

3. Als ich weiter Ellagsäure mit der doppelten Menge Natrium 48 Stunden hydrirt hatte, erhielt ich eine Substanz (circa 3%), die sich durch die Reactionen, Zinkstaubdestillation und Verbrennung als Hexaoxydiphenyl und zwar als das von Barth und Goldschmiedt (Berl. Ber. 1879, p. 1237) mit γ bezeichnete erwies. Dasselbe gibt mit Kalilauge eine rothe durch Schütteln grün werdende Farbenreaction.

Bei der Analyse gaben

I 0·3349 Gr. Substanz 0·7024 Gr. Kohlensäure und 0·1244 Gr. Wasser.

II 0·3575 Gr. Substanz 0·7524 Gr. Kohlensäure und 0·1313 Gr. Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

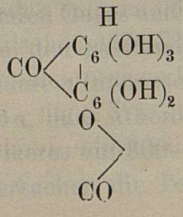
	I	II	Berechnet auf $C_{12}H_{10}O_6$
C	57·21	57·40	57·60
H	4·09	4·08	4·00

Destillirt man den Körper mit Zinkstaub, so erhält man sehr reichlich ein krystallinisches Destillat von dem bekannten Geruche des Diphenyls, das sich auch durch seine anderen Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt, der nach wiederholtem Umsublimiren bei 70° lag, mit diesem Kohlenwasserstoffe identisch erwies.

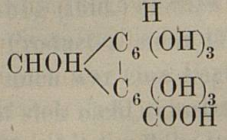
Um die Angaben von Barth und Goldschmiedt über γ Hexaoxydiphenyl zu vervollständigen habe ich auch nach Liebermann's Methode daraus das Acetylproduct dargestellt. Es krystallisirt in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkte 163°—164° (die entsprechenden Acetylproducte des α und β Hexaoxydiphenyls schmelzen bei 145°, resp. 170°). In Wasser ist es fast unlöslich. Mit wässeriger Kalilauge lässt es sich bis zum Kochen erhitzen ohne sich zu zersetzen, mit alkoholischem Kali hingegen zeigt es sofort die charakteristische Reaction des γ Hexaoxydiphenyls.

Fasst man nun diese Thatsachen zusammen und erwägt, dass als Endproduct Hexaoxydiphenyl entsteht, ferner, dass die Constitution der Ellagsäure festgestellt ist, so hat man für die intermediären Producte als mögliche Formeln:

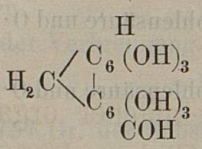
Ellagsäure



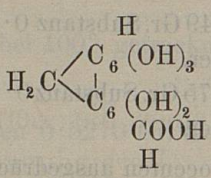
Körper $A = C_{14}O_{10}H_9$



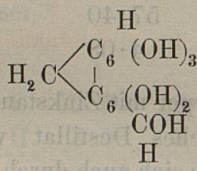
für den Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O_7$



oder



für den Körper $B = C_{14}H_{10}O_6$ etwa



Es muss noch ausdrücklich bemerkt werden, dass mit Sicherheit nur das erwähnte γ Hexaoxydiphenyl erhalten werden kann, dessen Bildung wohl schliesslich auf der Einwirkung von Ätznatron (siehe die oben citirte Abhandlung von Barth und Goldschmiedt) beruht, während die übrigen Substanzen, ohne dass ein Grund hierfür ermittelt werden konnte, manchmal, bei sonst vollständig gleichen Versuchsbedingungen gar nicht oder nur spurenweise zu gewinnen waren. Dieser letztere Umstand war es auch vornehmlich, der die Weiterführung der Untersuchung als nahezu aussichtslos erscheinen liess.

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

II. Abhandlung.

Von **Dr. Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Ich habe am Schlusse meiner ersten Abhandlung (Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. 1880, Aprilheft, pag. 789—790) der Anschauung Ausdruck gegeben, dass die Entstehung der Olefine aus den Alkoholen durch eine Wasserabspaltung zu erklären sei. Es erschien mir nun möglich, durch einen einfachen Versuch die Berechtigung dieser Anschauung zu prüfen. Der Äther nämlich musste eine wesentlich verschiedene Zersetzung erleiden, je nachdem der Zinkstaub wirklich reducirend, oder einfach Wasser abspaltend wirkte: während im ersten Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Butan, bezüglich Butylen entstanden wäre, hätte im zweiten Falle nur Äthylen und Wasserstoff entstehen müssen.

Ältere Versuche machten es mir von vorn herein wahrscheinlich, dass die Zersetzung im letzteren Sinne verlaufen würde, insofern alle Beobachter übeinstimmend angeben, dass beim Durchleiten von Ätherdampf durch glühende Röhren Äthylen entsteht. So fanden Reiset und Millon (Gmelin, Handbuch IV, pag. 531) Äthylen, Wasserstoff, Aldehyd und Wasser, Deimann (l. c. pag. 532) fand gleichfalls Äthylen, und zwar bis zu 50 Perc. des entweichenden Gases und Liebig (ibid.) endlich wies neben dem Äthylen in den gasförmigen Producten noch Grubengas nach. Von besonderem Interesse für mich war eine Angabe von Reiset und Millon, dass Ätherdampf sich nicht zersetzt, wenn man ihn durch ein leeres auf 300—350° erhitztes Rohr leitet; da nun bei meinen Versuchen die Temperatur diese Grenzen nie wesentlich

überschritt, so musste also die Zersetzung, falls sie eintrat, durch den Zinkstaub bedingt sein.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreiten und durch Destillation über metallischem Natrium entwässerten Äther. Der zum Versuch benützte Zinkstaub wurde vorher in einem Strome trockenen Wasserstoffgases entwässert. Die entweichenden Gase leitete ich zunächst durch einen leeren Kolben, der mit einer Mischung von zerstossenem Eis und Chlorcalcium gut gekühlt wurde, dann durch einen mit Wasser gefüllten Kolben in ein System Bunsen'scher Röhrchen, aus denen das Gas durch eine weitere Waschflasche in ein kleines Glasgasometer gelangte, um grössere Quantitäten des Gases behufs weiterer Untersuchung zu gewinnen.

Der Versuch ergab ziemlich unzweideutig, dass im Wesentlichen die Zersetzung in der That so verläuft, dass Wasser abgespalten wird, welches dann durch weitere Einwirkung des Zinkstaubes zu Wasserstoff reducirt wird. Die Analyse des ursprünglichen Gases ergab nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·07
Nach Zusatz von Sauerstoff	76·94
Nach Zusatz von Luft	132·67
Nach der Explosion	81·73
Nach Absorption der CO_2	47·30.

Es ist demnach:

Contraction	50·94
Kohlensäure	34·43

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·882
Kohlensäure	1·272.

Den 55·73 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	44·05	Vol.
Sauerstoff	11·68	
	55·73	

es waren mithin an Sauerstoff vorhanden:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Reiner} \ldots\ldots\ldots 49 \cdot 87 \\ \text{In der Luft} \ldots\ldots 11 \cdot 68 \\ \hline 61 \cdot 55 \end{array}\right\} \text{Vol.}$$

und da davon:

$$47 \cdot 30 — 44 \cdot 05 \ldots\ldots 3 \cdot 25 \text{ Vol.}$$

unverbraucht geblieben waren, so bestimmt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes zu

$$58 \cdot 30 \text{ Vol.},$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet zu

$$2 \cdot 154.$$

Löst man nun die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y \ldots\ldots = 1 \cdot 882$$

$$2y \ldots\ldots = 1 \cdot 272$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{array}{l} \text{Wasserstoff} \ldots\ldots\ldots\ldots 0 \cdot 406 \\ \text{Äthylen} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 0 \cdot 636 \\ \hline 1 \cdot 042 \end{array}$$

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 203$$

$$3y \ldots\ldots = 1 \cdot 908$$

$$2 \cdot 111.$$

Die Abweichungen finden ihre Erklärung in der unvermeidlichen Verunreinigung des Gases durch Ätherdampf und ferner in dem Umstande, dass neben der soeben angedeutenten Zersetzung noch ein secundärer Process verläuft, dessen gasförmige Producte sich mit Sicherheit in dem durch Brom vom Äthylen befreiten Gase nachweisen liessen. Ich leitete nämlich das Gas durch Brom, das in einem Pettenkoferischen Rohre unter Wasser geschichtet war, und fing das nicht absorbirbare Gas von Neuem in Bunsen'schen Röhrchen auf. Auf diesem Wege erhielt ich zunächst eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen

Brom durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium den Siedepunkt 127° zeigte, und durch eine Brombestimmung auf das Untrüglichste als Äthylenbromür identificirt wurde. Ich erhielt aus:

0·7198 Grm. angewendeter Substanz 1·4397 Grm. AgBr.

dem entsprechen:

		Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	85·11 Perc.	85·10 Perc.

Die Untersuchung des mit Brom behandelten Gases ergab, dass dasselbe seiner überwiegenden Menge nach aus Wasserstoff besteht, dem geringe Quantitäten von Kohlenoxyd und Grubengas beigement sind. Ich fand:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	22·85
Nach Zusatz von Sauerstoff	77·58
Nach der Explosion	43·24
Nach Absorption der CO_2	39·78

demgemäss ist:

Contraction	34·34
Kohlensäure	3·46

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·503
Kohlensäure	0·151.

Löst man die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots = 1 \cdot 000$$

$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} \ldots = 1 \cdot 503$$

$$y + z \ldots = 0 \cdot 151$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·849
Grubengas	= 0·103
Kohlenoxyd	= 0·048
	1·000

Der verbrauchte Sauerstoff bestimmt sich zu:

$$54 \cdot 73 - 39 \cdot 78 = 14 \cdot 95$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0{\cdot}6543$$

während er der Theorie nach ist:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots = 0{\cdot}4245$$
$$2y \ldots\ldots\ldots\ldots = 0{\cdot}2060$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots = 0{\cdot}0240$$
$$0{\cdot}6545$$

also in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experimente.

Den Schlüssel für die Erkläruug der Entstehung von Grubengas und Kohlenoxyd dürfte die übereinstimmende Beobachtung von Reiset, Millon und Liebig liefern, dass überhitzter Ätherdampf Aldehyd liefert, der dann durch eine weitere Einwirkung des Zinkstaubes in Grubengas und Kohlenoxyd gespalten wird. Man hätte darnach also zwei neben einander verlaufende Processe zu unterscheiden:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O = C_2H_4 + H_2O$$
$$H_2O + Zn = ZnO + H_2$$

II.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O = C_2H_4 + C_2H_4O + H_2O$$
$$C_2H_4O = CH_4 + CO$$

Wie dem auch sei, so ist doch auf Grund meiner Versuche der Process I als der Wesentliche anzusehen, so dass ich die Richtigkeit der von mir vertretenen Anschauungsweise als erwiesen betrachten möchte.

Ich habe mich nunmehr dem Studium der Einwirkung des Zinkstaubes auf einbasische fette Säuren zugewendet.

Ameisensäure.

Das Arrangement des Apparates war genau dasselbe, wie es eben bei dem Versuche mit Äther beschrieben worden ist.

Destillirt man krystallisable Ameisensäure über gut getrockneten Zinkstaub, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, sowie der Dampf der Ameisensäure mit dem Zinkstaub in Berührung

kommt, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben keine Flüssigkeit ansammelt. Die Ameisensäure liefert also nur gasförmige Zersetzungsproducte, und zwar bestehen dieselben im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, denen geringe, wechselnde Mengen von Grubengas beigemengt sind. So erhielt ich bei einem Versuch ein Gas, dessen Analyse ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·00
Nach Zusatz von Sauerstoff	46·86
Nach der Explosion	19·91
Nach Absorption der CO_2	5·56

Es ist also:

Contraction	26·95
Kohlensäure	14·35
Verbrauchter Sauerstoff $19·86 - 5·56 =$	14·30

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	0·998
Kohlensäure	0·531
Verbrauchter Sauerstoff	0·529

durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots = 1·000$$

$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} \ldots = 0·998$$

$$y + z \ldots = 0·531$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·469
Grubengas	= 0·019
Kohlenoxyd	= 0·512
	1·000

woraus für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes folgt:

$\frac{x}{2}$	= 0·2345
$2y$	= 0·0380
$\frac{z}{2}$	= 0·2560
	0·5285

also in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Zahl.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich ein Gas, dessen Analyse ergab: [1]

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·17
Nach Zusatz von Sauerstoff	63·35
Nach der Explosion	34·52
Nach Absorption der CO_2	22·39
Nach Zusatz von Wasserstoff	92·71
Nach der Explosion	34·07.

Aus der letzten Contraction folgt, dass:

$$\frac{58 \cdot 64}{3} = 19 \cdot 54 \text{ Vol.}$$

Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, das Gas enthielt mithin:

$$22 \cdot 39 - 19 \cdot 54 = 2 \cdot 85 \text{ Vol.}$$

Stickstoff, oder

$$2 \cdot 85 + \frac{2 \cdot 85 \times 20 \cdot 96}{79 \cdot 04} = 3 \cdot 61 \text{ Vol.}$$

Luft, so dass sich das Volum des brennbaren Gases zu:

$$24 \cdot 56$$

bestimmt. Es ist nun:

Contraction	= 28·83
Kohlensäure	= 12·13,

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

Contraction	= 1·174
Kohlensäure	= 0·494.

Es waren ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	35·18
In der Luft	0·76
	35·94 Vol.

[1] Es war während des Versuches einer der Stopfen undicht geworden, so dass die Untersuchung des Gases auf beigemengte Luft nöthig war.

Da nun davon

19·51 Vol.

unverbraucht geblieben waren, so ergibt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes zu:

16·40 Vol.

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet, zu:

0·668.

Löst man die drei Gleichungen:

$$x+y+z \ldots\ldots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2}+2y+\frac{z}{2} \ldots\ldots = 1\cdot174$$

$$y+z \ldots\ldots = 0\cdot494$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·506
Grubengas	= 0·112
Kohlenoxyd ...	= 0·382
	1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$\frac{x}{2}$	= 0·253
$2y$	= 0·224
$\frac{z}{2}$	= 0·191
	0·668

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Entstehung des Wasserstoffes und des Kohlenoxydes war wohl a priori zu erwarten, während das Grubengas, dessen Vorhandensein die beiden Versuche übereinstimmend erwiesen, zu mehrfachen Deutungen Anlass geben konnte. Meine in der ersten Abhandlung (l. c.) ausführlich erörterten Versuche über die Reduction der Kohlensäure durch Zinkstaub machten die Reduction der Karboxylgruppe nicht unwahrscheinlich, führen aber, da sie den Beweis liefern, dass die Reduction des Kohlenoxydes durch nascirenden Wasserstoff nicht möglich ist, dazu, für die Entstehung der drei beobachteten gasförmigen Zersetzungs-

producte wohl folgende Erklärung als die den Thatsachen am meisten entsprechende anzusehen. Die Ameisensäure wird wahrscheinlich durch den Zinkstaub zu Formaldehyd reducirt:

$$CH_2O_2 + Zn = ZnO + CH_2O,$$

der sich zum überwiegenden Theile alsbald in Kohlenoyyd und Wasserstoff spaltet:

$$CH_2O = H_2 + CO.$$

Ein Theil des in der ersten Phase entstehenden Formaldehydes wird jedoch durch den reichlich vorhandenen nascirenden Wasserstoff zu Methylalkohol reducirt:

$$CH_2O + H_2 = CH_4O$$

und dass dieser unter der Einwirkung von Zinkstaub neben Kohlenoxyd und Wasserstoff Grubengas liefert, ist durch meine Versuche bewiesen worden.

Diese Deutung liess nun bei der Zersetzung der höher zusammengesetzten Säuren zweierlei erwarten; denn insofern der Formaldehyd das Prototyp sowohl der Aldehyde als auch der Ketone ist, konnte sich z. B. aus Essigsäure sowohl Acetaldehyd bilden, als auf Aceton. Im ersteren Fall mussten die gasförmigen Zersetzungsproducte Äthylen enthalten, im letzteren Propylen. Der Versuch entschied für das Letztere.

Destillirt man concentrirteste

Essigsäure

über trockenen, auf 300—350° C. erhitzten Zinkstaub, so beobachtet man eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, während sich in dem leeren gekühlten Kolben eine nicht unbedeutende Menge einer frappant nach Aceton riechenden Flüssigkeit ansammelt.

Die letztere wurde nach der Neutralisation durch einige Tropfen Sodalösung aus dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die nach dem Trocknen über calcinirtem Kupfersulfat, bis zum letzten Tropfen zwischen 56—58° C. überdestillirte, und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung unter heftiger Erwärmung zu schönen Krystallblättchen erstarrte, mithin reines Aceton war. Dasselbe wurde des Weiteren durch eine Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung identificirt. Die erstere ergab:

0·1488 Grm. angewandter Substanz lieferten 0·3377 Grm. CO_2 und 0·1419 Grm. H_2O

		ber. für C_3H_6O
C.....	61·89 Perc.	62·07 Perc.
H.....	10·59 „	10·34 „

Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, ergab:

0·1434 Grm. angewandter Substanz lieferten ein Dampfvolum von

158·12 C. C.

bei 100° C. und unter einem Druck von

374·57 Mm. Quecksilber,

beide Quecksilbersäulen, sowohl der Barometerstand als die im Messrohr enthaltene Säule auf 0° C. reducirt. Daraus ergibt sich für 0° C. und 760 Mm. Druck das Dampfvolum zu:

57·05 C. C.

und für die Dampfdichte findet man, wenn nach Regnault das specifische Gewicht der Luft bei 0° C. und 760 Mm. Druck = 0·0012932 gesetzt wird:

1·948

während die für Aceton berechnete Dampfdichte ist:

$$\frac{58}{28 \cdot 88} = 2 \cdot 008$$

Übrigens ist die Bildung des Acetons aus Essigsäure unter ähnlichen Umständen durchaus nichts Neues. Schon Liebig und Pelouze erhielten bei der Destillation von Essigsäure durch schwach glühende Eisenröhren fast reines Aceton, eine Beobachtung, die Berthelot (Liebig's Annalen, 81, pag. 114) später bestätigte.

Über die gasförmigen Zersetzungsproducte der Essigsäure liegen ziemlich unvollständige Angaben vor. So erhielt Trommsdorf ein brennbares Gas, das nach seinen Versuchen 1 Volum Kohlensäure und 3 Volumina Grubengas enthielt; Chenevix beobachtete Kohlensäure und nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe, Liebig und Pelouze sprechen nur von einem brennbaren Gasgemenge und Berthelot berichtet über empyreumatisch riechende, starke Kohlensäure haltende Gase.

Ich habe mehrere, bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt und habe stets gefunden, dass das Gas aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen besteht; um aber einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, in wie weit das Gas direct oder durch secundäre Processe entsteht, habe ich unter verschiedenen Bedingungen experimentirt.

Ich liess zunächst die Zersetzung der Essigsäure in Gegenwart von sehr wenig Zinkstaub vor sich gehen, was ich dadurch erreichte, dass ich ganz enge Verbrennungsröhren zu meinen Versuchen benützte. Es bildete sich reichlich Wasser und Aceton, während das entwickelte Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Kohlensäure bestand. Um Aufschluss über die Zusammensetzung des anderen, von Alkali nicht absorbirbaren Gases zu erhalten, bin ich in folgender Weise vorgegangen:

Das Gas wurde en bloc einer eudiometrischen Analyse unterzogen und gleichzeitig eine zweite bei demselben Versuch erhaltene Gasprobe absorptiometrisch auf Kohlensäure untersucht. Die eudiometrische Analyse ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	24·11
Nach Zusatz von Sauerstoff	57·36
Nach der Explosion	47·89
Nach Absorption der CO_2	29·21

während der Absorptionsversuch folgende Resultate lieferte:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	25·31
Nach Absorption der CO_2	7·67
Differenz	17·64

wonach die Volumeinheit des Gases:

0·697 Vol. Kohlensäure enthält.

Hieraus folgt nun, dass in den 24·11 Vol. Gas, die zur eudiometrischen Analyse verwendet wurden, 16·80 Vol. Kohlensäure enthalten waren, dass mithin das Volum des brennbaren Gases:

7·31

betrug. Ferner betrug die bei dem eudiometrischen Versuch

gefundene Kohlensäure 18·68; es ist demnach das Volum der durch die Verpuffung entstandenen Kohlensäure:

$$1 \cdot 88,$$

so dass man schliesslich erhält:

Contraction ..... 9·47
Kohlensäure ..... 1·88
Verbrauchter Sauerstoff 33·25—29·21 = 4·04

oder Alles für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

Contraction ..... 1·295
Kohlensäure ..... 0·257
Verbrauchter Sauerstoff ..... 0·553.

Löst man nun die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1 \cdot 000$$
$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1 \cdot 295$$
$$3y + z \ldots\ldots = 0 \cdot 257$$

auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff ..... 0·769
Propylen ..... 0·013
Kohlenoxyd ..... 0·218
1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 3845$$
$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 0585$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 1090$$
$$0 \cdot 5520$$

womit die experimentell gefundene Zahl in recht befriedigender Weise übereinstimmt.

Ganz anders ist nun die Zusammensetzung des Gases, wenn man weite Verbrennungsröhren wählt, so dass die Kohlensäure, sowie der Dampf des Acetons und des Wassers noch eine ziemlich bedeutende Strecke erhitzten Zinkstaubes zu passiren haben.

Die Temparatur wurde, so weit es irgend möglich war, constant gehalten, so dass die Veränderung der Zusammensetzung des Gases als eine specifische Wirkung des Zinkstaubes betrachtet werden konnte.

Zunächst beobachtete ich, dass sich in dem leeren Kolben bedeutend geringere Mengen eines viel unreineren Acetones ansammelten, und ferner war das unter diesen Bedingungen gewonnene Gas reicher an Propylen und frei von Kohlensäure.

Der Absorptionsversuch ergab nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	55·72
Nach Absorption der CO_2	55·67
Differenz	0·05

so dass das Gas als kohlensäurefrei betrachtet werden konnte.

Die eudiometrische Analyse des bei diesem Versuche gewonnenen Gases ergab ferner:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	74·54
Nach der Explosion	33·90
Nach Absorption der CO_2	13·71

Demgemäss ist:

Contraction	40·64
Kohlensäure	20·19
Verbrauchter Sauerstoff	46·50—13·71 = 32·79

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·449
Kohlensäure	0·720
Verbrauchter Sauerstoff	1·169.

Durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1{\cdot}000$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1{\cdot}449$$

$$3y + z \ldots\ldots = 0{\cdot}720$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·614
Propylen	0·167
Kohlenoxyd	0·219
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}3070$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}7515$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}1095$$

$$1{\cdot}1680$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuche gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	21·27
Nach Zusatz von Sauerstoff	62·21
Nach der Explosion	31·25
Nach Absorption der CO_2	15·70.

Daraus folgt:

Contraction	30·96
Kohlensäure	15·55
Verbrauchter Sauerstoff	40·94 – 15·70 = 25·24

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·456
Kohlensäure	0·731
Verbrauchter Sauerstoff	1·187.

Löst man die schon mehrfach angeführten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·612
Propylen	0·217
Kohlenoxyd	0·171
	1·000

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 3060$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 7695$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 1085$$

$$1 \cdot 1840$$

womit die experimentell gefundene Zahl hinreichend gut übereinstimmt.

Um nun den Befund dieser beiden Analysen noch einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde eine grössere Quantität des bei dem letzten Versuch gewonnenen Gases mit Brom behandelt und das von Brom nicht absorbirbare Gas aufgefangen und analysirt. Ich erhielt auf diese Weise zunächst eine Flüssigkeit, die nach Beseitigung des überschüssigen Broms durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium unzweifelhaft als Propylenbromür, an ihrem Siedepunkt 142—143° C. erkannt wurde. Die Analyse endlich des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies, dass dasselbe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Ich fand:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	46·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	97·50
Nach der Explosion	41·32
Nach Absorption der CO_2	27·59

Demnach ist:

Contraction	56·18
Kohlensäure	13·73
Verbrauchter Sauerstoff 51·46—27·59=	23·87

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·2202
Kohlensäure	0·2982
Verbrauchter Sauerstoff	0·5180

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+\frac{y}{2}\ldots\ldots=1\cdot2202$$
$$y\ldots\ldots=0\cdot2982$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·714
Kohlenoxyd	0·298
	1·012

während die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes 0·50 ist. Die Abweichungen der Analyse finden vollständige Erklärung in geringen Mengen von Propylen, die sich der Absorption durch Brom entzogen haben. In der That, löst man die drei bekannten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·7110
Propylen	0·0046
Kohlenoxyd	0·2844
	1·0000

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2}\ldots\ldots=0\cdot3555$$
$$\frac{9y}{2}\ldots\ldots=0\cdot0207$$
$$\frac{z}{2}\ldots\ldots=0\cdot1422$$
$$0\cdot5184$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Sonderbarer Weise ist die Bildung des Propylens aus Essigsäure bisher, wie es scheint, ganz übersehen worden, ich habe wenigstens in der mir zugänglichen Literatur ausser einer Bemerkung von Berthelot (Jahresbericht 1858, pag. 220), der bei der Destillation von Acetaten mit überschüssigem Natronkalk neben Grubengas viel Propylen erhalten hat, nichts darüber finden können.

Über den Ursprung des Propylens konnte man wohl nicht lange in Zweifel sein, die Frage war nur, ob das Aceton direct zu Propylen reducirt werden könne:

$$C_3H_6O + Zn = ZnO + C_3H_6$$

wobei dann eine Atomwanderung im Moleküle vor sich gehen müsste, oder ob der neben dem Aceton entstehende Wasserstoff dasselbe zu Isopropylalkohol reducirt, welcher letzterer dann unter der Einwirkung des Zinkstaubes Propylen liefern würde. Beide Auffassungen haben etwas für sich und ich nehme Anstand, mich ausdrücklich für die eine oder die andere zu erklären, da es mir nicht gelungen ist, zu vollkommen reinen Beobachtungen zu gelangen; wenngleich ich nicht verhehlen möchte, dass mir die letzte Erklärung die natürlichere zu sein scheint.

Wie ich die Versuche auch modificirte, ich erhielt stets wasserstoffhaltige Gasproben, weil das Aceton neben der Reduction noch eine Spaltung erleidet, wie ich sie bei später zu besprechenden Versuchen mit Buttersäure und Butyron in besonders prägnanter Weise beobachtet habe. Destillirt man nämlich trockenes reines Aceton über sorgfältig getrockneten Zinkstaub, so erhält man neben Propylen, noch Wasserstoff, Kohlenoxyd und Acetylen. Es tritt nämlich eine Spaltung des Moleküles ein nach der Gleichung:

$$C_3H_6O = C_2H_2 + CO + H_4$$

und zwar wies ich das Acetylen nach, indem ich das Gas durch einen mit stark ammoniakalischer Silberlösung beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat streichen liess, wobei sich nicht unbedeutende Mengen des charakteristischen Acetylensilberniederschlages bildeten. Der Niederschlag löste sich in verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Ausstossung eines intensiven Acetylengeruches auf. Unter diesen Umständen wird man es begreiflich finden, dass eine Entscheidung in der eben erörterten Alternative über die Entstehung des Propylens nicht möglich ist; dass aber Propylen überhaupt entsteht, das haben meine Versuche unzweideutig erwiesen.

Die Analyse einer Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·75
Nach Zusatz von Sauerstoff	97·83
Nach Zusatz von Luft	193·96
Nach der Explosion	151·32
Nach Absorption der CO_2	131·89.

Es ist dem gemäss:

Contraction	42·64
Kohlensäure	19·43

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·433
Kohlensäure	0·653

Den 96·13 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	75·98
Sauerstoff	20·15
	96·13.

Es waren also an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	68·08	Vol.
In der Luft	20·15	
	88·23	

und da davon

55·91

(d. h. 131·89—75·98) Vol. unverbraucht geblieben waren, so erhält man für den verbrauchten Sauerstoff:

32·32

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

1·086.

Die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1{\cdot}000$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1{\cdot}433$$

$$3y + z \ldots\ldots = 0{\cdot}653$$

geben für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·640
Propylen	0·146
Kohlenoxyd	0·214
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}320$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}657$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}107$$

$$1{\cdot}084$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	30·52
Nach Zusatz von Sauerstoff	89·86
Nach Zusatz von Luft	165·28
Nach der Explosion	122·36
Nach Absorption der CO_2	105·90

Dem gemäss ist:

Contraction	42·92
Kohlensäure	16·46

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·406
Kohlensäure	0·539

Den 75·42 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	59·61
Sauerstoff	15·81
	75·42

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	59·34	Vol.
In der Luft	15·81	
	75·15	

Davon sind:

46·29

(d. h. 105·90—59·61) Vol. unverbraucht geblieben, so dass die Menge des verbrauchten Sauerstoffes

28·86

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0·946

beträgt.

Durch Auflösung der bekannten Gleichungen erhält man:

Wasserstoff	0·683
Propylen	0·111
Kohlenoxyd	0·206
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}3415$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}4995$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}1030$$

$$0{\cdot}9440$$

womit die gefundene Zahl gut übereinstimmt.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 142—143° C. siedendes Bromür und ein von Brom nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse es als ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd erkennen liess. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	25·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	57·88
Nach der Explosion	24·36
Nach Absorption der CO_2	19·86

demnach ist:

Contraction .....33·52
Kohlensäure ..... 4·50

oder auf die Volumeinheit reducirt:

Contraction .....1·339
Kohlensäure .....0·179

Der verbrauchte Sauerstoff betrug:

$$32 \cdot 84 — 19 \cdot 86 = 12 \cdot 98$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0 \cdot 518$$

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} \ldots\ldots = 1 \cdot 339$$
$$y \ldots\ldots = 0 \cdot 179$$

auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff ..... = 0·833
Kohlenoxyd..... = 0·179
1·012.

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist 0·50; womit die experimentell gefundene Zahl befriedigend übereinstimmt.

Die Bestimmung des Broms in dem aus dem Gase erhaltenen Bromür ergab eine etwas zu hohe Zahl — offenbar weil trotz der vorgelegten Silberlösung etwas Acetylen in dem Gase enthalten war. Immerhin aber beweist die gefundene Zahl doch, dass das Bromür nahezu reines Propylenbromür war. Es lieferten:

0·2389 Gr. angewendeter Substanz 0·4490 Gr. AgBr,

mithin enthielt das Bromür:

		Berechnet für $C_3H_6Br_2$
Br.....	79·97 Perc.	79·20 Perc.

Gegen diese ganze Versuchsreihe liess sich nun ein gewichtiger Einwand machen, dass nämlich die Bildung des Acetones keine dem Zinkstaub eigenthümliche Wirkung auf die Acetylgruppe zu sein braucht, sondern dass sich einfach zunächst Zinkacetat bildet, das sich dann unter der Einwirkung der Wärme

nach der allbekannten Reaction in Aceton verwandelt. Es musste mir daher daran gelegen sein, diesem Einwurf zu begegnen und durch Versuche, mit Acetylderivaten, die die Bildung von Zinkacetat ausschlossen, den Nachweis zu führen, dass gleichfalls Aceton und seine gasförmigen Zersetzungsproducte entstehen. Ich studirte zu dem Ende zunächst die Einwirkung des trockenen Zinkstaubes auf

Essigsäureanhydrid.

Auch hier beobachtete ich eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung und in dem leeren Kolben sammelte sich eine Flüssigkeit, aus der leicht reines Aceton zu isoliren war. Dasselbe siedete nach dem Trocknen über calcinirtem Kupfersulfat zwischen 56° und 57° C. Bei der Elementaranalyse lieferten:

0·3749 Grm. angewandter Substanz 0·3515 Grm. Wasser und 0·8531 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

		Berechnet für C_3H_6O
C	62·07 Perc.	62·07 Perc.
H	10·41 „	10·34 „

Die Dampfdichte-Bestimmung nach Hofmann's Methode im Wasserdampfe ausgeführt, ergab:

0·2076 Grm. Substanz lieferten ein Dampfvolum von:

183·37 C. C.

bei 100° C. und einem Druck von 454·51 Mm. Quecksilber, reducirt auf 0° C. Dem entsprechen als Dampfvolum bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilberdruck:

80·28 C. C.,

so dass man unter Zugrundelegung der Regnault'schen Zahl für das specifische Gewicht der Luft erhält für die Dampfdichte:

1·9996,

während die für Aceton berechnete Dampfdichte:

$$\frac{58}{28 \cdot 88} = 2.008$$

beträgt. In dem bei demselben Versuche erhaltenen Gase liessen sich ferner mit vollkommener Sicherheit Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff nachweisen. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	36·11
Nach Zusatz von Sauerstoff	130·63
Nach der Explosion	80·46
Nach Absorption der CO_2	50·04.

Demgemäss ist:

Contraction	50·17
Kohlensäure	30·42
Verbrauchter Sauerstoff 94·52—50·04	44·48

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·389
Kohlensäure	0·842
Verbr. Sauerstoff	1·232.

Löst man die drei bekannten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·524
Propylen	0·183
Kohlenoxyd	0·293
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$\frac{x}{2}$	$= 0·2620$
$\frac{9y}{2}$	$= 0·8235$
$\frac{z}{2}$	$= 0·1465$
	1·2320

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Dieser Versuch schien mir schon zur Genüge zu erweisen, dass die Entstehung des Acetones und seiner Zersetzungsproducte einer eigenthümlichen Wirkung des Zinkstaubes zuzuschreiben sei; denn wenn auch Béchamp (Jahresbr. 1877, pag. 664) nachgewiesen hat, dass das Essigsäureanhydrit mit Zinkoxyd Zinkacetat zu bilden im Stande ist, so sind doch die Mengen des

Zinkoxydes im Zinkstaub viel zu geringe, um die Entstehung der nicht unbedeutenden Mengen reinen Acetons durch einfache trockene Destillation etwa entstandenen Zinkacetates erklären zu können.

Zum Überflusse habe ich noch eine Versuchsreihe mit Äthylacetat durchgeführt, die mir all' und jede Bedenken zu beseitigen scheint.

Um bei diesen Versuchen die Analysen nicht unnöthig zu erschweren, machte ich mir die Erfahrungen zu Gute, die ich bei dem zuerst beschriebenen Versuche mit Essigsäure gesammelt hatte: ich nahm nämlich möglichst enge Verbrennungsröhren, um den Überschuss des Zinkstaubes auf ein Mininum herabzudrücken, denn so konnte ich hoffen, die weitere Zersetzung des Acetons hintanzuhalten, und zu klaren Resultaten zu gelangen. Um die Gase frei von Kohlensäure zu erhalten, wurden statt einer mit Wasser gefüllten Waschflasche zwei mit Kalilauge beschickte Flaschen eingeschaltet. Ich verwendete vollkommen reinen Ester.

Der Versuch verlief ganz so, wie ich es vermuthet hatte, es sammelte sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit, die nach ihrem Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung zu schliessen, ziemlich reich an Aceton sein musste; und es entwich ein mit stark leuchtender Flammen brennendes Gas.

Die Flüssigkeit wurde über calcinirtem Kupfersulfat getrocknet und darauf wiederholt fractionirt destillirt. Es gelang auf diese Weise eine bei 56—58° C. siedende Fraction abzuscheiden, die durch Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung als Aceton identificirt wurde. Die erstere ergab:

0·3576 Grm. angewandter Substanz lieferten
0·3379 Grm. Wasser und 0·8099 Gr. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

		Berechnet für C_3H_6O
C	61·77 Perc.	62·07 Perc.
H	10·49 „	10·34 „

Die Dampfdichtebestimmung ferner, nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, lieferte folgende Daten:

Aus 0·1670 Grm. angewandter Substanz entstand ein Dampfvolum von:

169·32 C. C.

bei 100° C. und einem Druck von 404·11 Mm. (reducirt auf 0° C.),

Dem entspricht ein Dampfvolum von:

65·909 C. C.

bei 0° C. und 760 Mm. Druck, so dass man unter Zugrundelegung der schon oben angeführten Dichte der Luft, für die Dampfdichte erhält:

1·959

während die theoretische Dampfdichte 2·008 beträgt.

Ich habe ferner zwei, bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt, und habe übereinstimmend gefunden, dass dieselben nach der Reinigung mit Kalilauge aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylen bestanden.

So fand ich bei einem Versuch:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	31·05
Nach Zusatz von Sauerstoff	117·45
Nach der Explosion	72·31
Nach Absorption der CO_2	49·16

Demnach ist:

Contraction	45·14
Kohlensäure	23·15
Verbrauchter Sauerstoff	37·24

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·454
Kohlensäure	0·746
Verbrauchter Sauerstoff	1·199

Die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1 \cdot 000$$

$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1 \cdot 454$$

$$2y + z \ldots\ldots = 0 \cdot 746$$

ergeben für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·534
Äthylen	0·280
Kohlenoxyd	0·186
	1·000

und dem entsprechend erhält man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}267$$
$$3y \ldots\ldots = 0{\cdot}840$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}093$$
$$1{\cdot}200$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ein zweiter Versuch, bei dem eine noch geringere Menge Zinkstaub in Verwendung kam, lieferte, wie zu erwarten war, ein äthylenreicheres und kohlenoxydärmeres Gas. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·46
Nach Zusatz von Sauerstoff	66·54
Nach Zusatz von Luft	113·53
Nach der Explosion	66·46
Nach Absorption der CO_2	44·77

Es folgt daraus:

Contraction	47·07
Kohlensäure	21·69

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·654
Kohlensäure	0·762.

Den 46·99 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	37·14
Sauerstoff	9·85
	46·99

Es waren mithin an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	38·08	Vol.
In der Luft	9·85	
	47·93	

Davon sind:

(d. h. 44·77—37·14) Vol. unverbraucht geblieben, mithin beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$40 \cdot 30$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$1 \cdot 416.$$

Auf Grund der oben aufgestellten Gleichungen berechnet sich die Zusammensetzung des Gases zu:

Wasserstoff	0·604
Äthylen	0·366
Kohlenoxyd	0·030
	1·000

und dem entsprechend findet man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$\frac{x}{2}$	$= 0 \cdot 302$
$3y$	$= 1 \cdot 098$
$\frac{z}{2}$	$= 0 \cdot 015$
	$1 \cdot 415$

also in fast vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es wurde endlich ein Versuch in der Weise ausgeführt, dass das Gas vor seinem Eintritt in die Sammelröhrchen einen mit Brom beschickten Absorptionsapparat und eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passiren musste. Was zunächst das auf diese Weise erhaltene Bromür anbelangt, so wurde es durch seinen Siedepunkt (127° C.) und eine Brombestimmung als Äthylenbromür erkannt. Bei der letzteren lieferten:

0·4663 Grm. angewandter Substanz 0·9277 Grm. AgBr.

Dem entsprechen:

	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br. . . . . 84·64 Perc.	85·10 Perc.

Das bei diesem Versuche erhaltene Gas erwies sich als ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ich fand:

Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.

Ursprüngliches Volum ..... 29·50
Nach Zusatz von Sauerstoff ..... 76·08
Nach der Explosion ..... 36·90
Nach Absorption der CO_2 ..... 31·89

Es ist mithin:

Contraction ..... 39·18
Kohlensäure ..... 5·01
Verbrauchter Sauerstoff .. 14·69

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction ..... 1·328
Kohlensäure ..... 0·169
Verbrauchter Sauerstoff .. 0·498

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} \ldots\ldots = 1{\cdot}328$$

$$y \ldots\ldots = 0{\cdot}169$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff ..... 0·829
Kohlenoxyd ..... 0·169
0·998

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist 0·50; womit die experimentell gefundene Zahl gut übereinstimmt.

Ich will schliesslich den Umstand nicht unerwähnt lassen, dass die Gegenwart des Zinkstaubes für die Entstehung der von mir beschriebenen Zersetzungsproducte bei den Temperaturen, die ich anwendete, eine conditio sine qua non ist. Was den Eisessig anbelangt, so haben schon Liebig und Pelouze selbst bei glühenden Porcellanröhren negative Resultate erzielt. Mit Essigsäureanhydrid habe ich selber einige Versuche angestellt, mit Röhren, die statt mit Zinkstaub mit grob zerkleinertem, ausgeglühtem Bimsstein gefüllt waren. Ich beobachtete keine Gasentwicklung, und fand, dass die übergegangene Flüssigkeit im Wesentlichen aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand. Ich glaube daher, die Zersetzung der Essigsäure und ihrer Derivate in der eben erläuterten Weise einer specifischen Wirkung des Zinkstaubes zuschreiben zu dürfen.

Von höher zusammengesetzten Säuren habe ich noch die

Buttersäure

untersucht und erhielt zu meiner Überraschung neben verschiedenen Ketonen, darunter auch das erwartete Butyron, ein Gas, das gleichfalls aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand,

Die Flüssigkeit, welche überdestillirte, war nach geeignetem Reinigungsverfahren schwach gelb gefärbt, besass einen angenehmen, an Fruchtäther erinnernden Geruch und erwies sich bei der fractionirten Destillation als rohes Butyron. Nach mehrmaliger Destillation gelang es, eine bei 144—145° C. siedende Fraction abzuscheiden, die man also als reines Butyron ansprechen konnte. Die Vor- und Nachläufe dieser Fraction zeigten ganz den Charakter der Flüssigkeiten, die man bei der Darstellung des Butyrons aus Calciumbutyrat erhält, und deren Natur durch die sorgfältigen Untersuchungen von Grimm, Schmidt Kurtz und namentlich Limpricht so vollständig aufgeklärt ist, dass ich von weiteren Analysen Abstand nehmen zu können meinte. Nur eine Bemerkung in Betreff der höher siedenden Fractionen sei mir gestattet. Limpricht (Gmelin, Handbuch-Supl., pag. 812) hat in denselben das bei 182° siedende Methylbutyron ($C_8H_{16}O$) nachgewiesen, über die gegen 200° siedende Fraction jedoch liegen, soweit mir ersichtlich ist, keine Angaben vor. Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, diesem hoch siedenden Product einige Aufmerksamkeit zu schenken und habe bei der Analyse zweier von verschiedenen Versuchen herrührender Fractionen Zahlen erhalten, die auf die Formel eines Dimethylbutyrons ($C_9H_{18}O$) leidlich stimmen. Es lieferten:

I. 0·2250 Grm. angewandter Substanz
0·2519 „ Wasser und 0·6289 Grm. Kohlensäure;
II. 0·2332 „ angewandter Substanz
0·2576 „ Wasser und 0·6488 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

	I.	II.	Berechnet für $C_9H_{18}O$
C	76·22%	75·85%	76·19%
H	12·44%	12·32%	12·67%.

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 192—195° C.

Ich will ferner gleich an dieser Stelle bemerken, dass meine Bemühungen, das Heptylen, das nach Analogie des Propylens aus dem Aceton aus dem Butyron hätte entstehen sollen, zu isoliren, ohne Erfolg geblieben sind. Das Heptylen hat nahezu denselben Siedepunkt, wie die Vorläufe des Butyron — das Butyral von Chancel — und die die letzteren constituirenden Ketone verbinden sich nur sehr schwierig und unvollständig mit Natriumbisulfit, wie namentlich Kurtz (Liebig's Annalen, 161, pag. 205 ff.) erwiesen hat.

Was nun die gasförmigen Producte der Zersetzung der Buttersäure anbelangt, so bestehen dieselben, wie eben erwähnt wurde, aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das erstere hat schon Berthelot (Gmelin, Handbuch, Supl. pag. 787) unter ähnlichen Umständen nachgewiesen.

Ich habe mehrere Gasproben analysirt und dabei Folgendes gefunden:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·30
Nach Zusatz von Sauerstoff	102·89
Nach Zusatz von Luft	164·47
Nach der Explosion	117·49
Nach Absorption der CO_2	95·19.

Es ist dem gemäss:

Contraction	46·98
Kohlensäure	22·30

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·411
Kohlensäure	0·669

Den 61·58 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	48·67	Vol.
Sauerstoff	12·91	
	61·58	

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	69·59	Vol.
In der Luft	12·91	
	82·50	

davon sind:

$$46 \cdot 52$$

(d. h. 95·19—48·67) Vol. unverbraucht geblieben, mithin beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$35 \cdot 98$$

oder auf das Volum 1 reducirt:

$$1 \cdot 0804.$$

Löst man die schon mehrfach benützten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·621
Propylen	0·145
Kohlenoxyd	0·234
	1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 3105$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 6525$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 1170$$

$$1 \cdot 0800$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine bei einem zweiten Versuch gewonnene Gasprobe ergab bei der Analyse Folgendes:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	35·47
Nach Zusatz von Sauerstoff	86·25
Nach Zusatz von Luft	142·08
Nach der Explosion	90·66
Nach Absorption der CO_2	66·94

Demnach ist:

Contraction	51·42
Kohlensäure	23·72

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·449
Kohlensäure	0·669

Den 55·83 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	44·13
Sauerstoff	11·70
	55·83,

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	50·78	Vol.
In der Luft	11·70	
	62·48	

davon sind:

22·81

(d. h. 66·94—44·13) Vol. unverbraucht geblieben, also beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

39·67

oder auf das Volum 1 reducirt:

1·118.

Durch Auflösung der bekannten Gleichungen erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·640
Propylen	0·154
Kohlenoxyd	0·206
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$\frac{x}{2}$	$= 0·320$
$\frac{9y}{2}$	$= 0·693$
$\frac{z}{2}$	$= 0·103$
	1·116

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Behandelt man das ursprüngliche Gas mit Brom, so erhält man ein bei 143° C. siedendes Bromür, dessen Bromgehalt dem des Propylenbromürs entsprach; es lieferten:

0·3566 Grm. angewandter Substanz 0·6610 Grm. AgBr.

Dem entsprechen:

		Berechnet für $C_3H_6Br_2$
Br	78·88 Perc.	79·20 Perc.

Das nicht absorbirte Gas erwies sich als im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend, denen nur noch geringe Mengen von Propylen beigemengt waren. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·93
Nach Zusatz von Sauerstoff	50·69
Nach der Explosion	15·52
Nach Absorption der CO_2	5·62

Demnach ist:

Contraction	35·17
Kohlensäure	9·90
Verbrauchter Sauerstoff	17·14

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·259
Kohlensäure	0·354
Verbrauchter Sauerstoff	0·614

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Gases wie folgt:

Wasserstoff	0·702
Propylen	0·028
Kohlenoxyd	0·270
	1·000

und die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes wäre dementsprechend:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}351$$
$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}126$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}135$$
$$0{\cdot}612$$

womit die experimentell gefundene Zahl hinreichend genau übereinstimmt.

Fragen wir uns, wie das Propylen neben Kohlenoxyd und Wasserstoff aus der Buttersäure entstehen könne, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder es wird direct aus der Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff abgespalten:

$$2\,C_4H_8O_2 = CO_2 + C_3H_6 + H_2$$

oder aber das Propylen, sowie ein Theil des Kohlenoxydes und des Wasserstoffes sind Producte einer secundären Einwirkung auf das aus der Buttersäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser zunächst entstandene Butyron:

$$2C_4H_8O_2 = C_7H_{14}O + CO_2 + H_2O$$
$$C_7H_{14}O = 2C_3H_6 + CO + H_2.$$

Die letztere Auffassung ist vielleicht die den thatsächlichen Verhältnissen entsprechende; sie hat, wie mir scheint, dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass es mir gelungen ist, eine der soeben aufgestellten Gleichung entsprechende Spaltung des Butyrons thatsächlich nachzuweisen.

Ich stellte mir reines Butyron durch trockene Destillation von reinem Calcium-Butyrat und nachherige wiederholte fractionirte Destillation des ursprünglichen Productes her. Da nun aber die Menge des mir zu Gebote stehenden Butyrons keine allzubedeutende war, so musste ich, um luftfreies Gas zu erhalten, zu dem Kunstgriff meine Zuflucht nehmen, während des ganzen Versuches einen langsamen Strom von Wasserstoff durch den Apparat gehen zu lassen, indem ich hoffte, neben dem in dem aufgefangenen Gase allerdings nun vorherrschenden Wasserstoff doch das Propylen und das Kohlenoxyd durch die Analyse noch mit hinreichender Sicherheit nachweisen zu können.

Diese Hoffnung hat sich denn auch bestätigt. Ich erhielt bei der Analyse einer Gasprobe:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·35
Nach Zusatz von Sauerstoff	80·91
Nach der Explosion	29·41
Nach Absorption der CO_2	21·40.

Dem gemäss ist:

Contraction	51·50
Kohlensäure	8·01
Verbrauchter Sauerstoff	26·16

oder auf das Volum 1 reducirt:

Contraction	1·544
Kohlensäure	0·240
Verbrauchter Sauerstoff	0·784.

Mit Zugrundelegung dieser Daten erhält man durch die bekannten Gleichungen für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·902
Propylen	0·071
Kohlenoxyd	0·027
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}4510$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}3195$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}0135$$

$$0{\cdot}7840.$$

Die Analyse einer zweiten bei demselben Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	26·97
Nach Zusatz von Sauerstoff	48·84
Nach der Explosion	7·13
Nach Absorption der CO_2	0·67

Es ist also:

Contraction	41·71
Kohlensäure	6·46
Verbrauchter Sauerstoff	21·20

oder für die Volumeinheit berechnet:

Contraction	1·547
Kohlensäure	0·240
Verbrauchter Sauerstoff	0·786

Das Gas hat mithin folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	0·903
Propylen	0·071
Kohlenoxyd	0·027
	1·001

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}4515$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}3195$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}0135$$

$$0{\cdot}7845$$

Beide Analysen haben also unter einander und mit der Theorie gut übereinstimmende Resultate ergeben.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so finden wir, dass die Einwirkung des Zinkstaubes, ebenso wie auf die Alkohole, so auch auf die Säuren und ihre Derivate im Wesentlichen eine Contactwirkung ist, insofern Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, bezüglich eine vollständige Sprengung des

Moleküles bewirkt wird. Denn das die beobachteten Ketone nicht lediglich durch die trockene Destillation der entsprechenden Zinksalze, sondern auch durch eine eigenthümliche Einwirkung des Zinkstaubes auf die Säurereste entstehen können, haben die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Äthylacetat mit hinreichender Gewissheit erwiesen.

Man kann das allgemeine Schema aufstellen:

$$2\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\COOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\CO\\|\\C_nH_{2n+1}\end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entstehen dann das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd, sowie der Wasserstoff. Der Formaldehyd, d. h. das der Ameisensäure nach diesem Schema entsprechende Zersetzungsproduct, ist allerdings nicht direct nachgewiesen worden, sondern nur, wenn auch mit einiger Wahrscheinlichkeit, aus einem secundären Zersetzungsproduct erschlossen.

Die in den Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, selbstverständlich mit Ausschluss derjenigen, die wie das Äthylen bei dem Äthylacetat ihre Entstehung der in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Alkylgruppe verdanken, fasse ich auf Grund der auseinandergesetzten Versuche als Producte einer secundären Einwirkung des Zinkstaubes auf die zunächst entstehenden Ketone auf. Dabei hat sich nun allerdings ein Resultat ergeben, das ich nach den bei den Alkoholen gemachten Erfahrungen nicht erwartet hätte. Die Kohlenstoffatome der Alkylreste haften nämlich so fest aneinander, dass, wie ich bei dem Äthylalkohol nachgewiesen habe, es einer bedeutenden Temperaturerhöhung bedarf, um ihre Bindungen zu lösen. Die Gruppe CO dagegen scheint, wie der Zerfall des Aceton und des Butyron erweist, ziemlich lose gebunden zu sein. Namentlich der fast vollständige Zerfall des Butyron — die bei dem Versuch wiedergewonnene Flüssigkeit erwies sich als fast reines Butyron — erläutert das auf eine frappante Weise.

Dieser Versuch, sowie die Schwierigkeit die CO-Gruppe zu reduciren, insofern nach meinem Versuchen glühender Zinkstaub

verbunden mit nascirendem Wasserstoff dazu nicht ausreicht, hat mich dazu bewogen, die Entstehung des Propylen aus dem Aceton eher dem nascirenden Wasserstoff in der oben angedeuteten Richtung als der directen Einwirkung des Zinkstaubes zuzuschreiben.

Die Entscheidung der Frage, ob dem beschriebenen Zerfall des Säuremoloküles eine eigenthümliche, sich allgemein geltend machende Bindungseigenthümlichkeit der Karboxylgruppe zu Grunde liegt oder nicht, muss weiteren Versuchen, besonders mit zweibasischen Säuren, die ich alsbald in Angriff zu nehmen gedenke, vorbehalten bleiben.

Über die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodide von Kohlenwasserstoffen und eine neue Synthese des Acetylens.

Von **Dr. Wilhelm Suida.**

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Vor vielen Jahren hat Professor E. Ludwig in der Absicht die Synthese eines Amylen's zu bewerkstelligen, die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodallyl zu studiren begonnen; es war dabei vorausgesetzt, dass entweder nach Gleichung I Jodquecksilber und Amylen oder nach Gleichung II Quecksilberäthyljodid und Amylen entstehen würden:

$$\text{I.} \quad (C_2H_5)_2Hg + 2C_3H_5J = HgJ_2 + 2C_5H_{10}$$
$$\text{II.} \quad (C_2H_5)_2Hg + C_3H_5J = C_2H_5HgJ + C_5H_{10}$$

Kaum waren die darauf bezüglichen Versuche begonnen, so erschien eine Mittheilung von A. Wurtz[1], welche die Resultate der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl enthielt, darunter auch die Bildung eines Amylen's.

In Folge dessen setzte Professor Ludwig die begonnenen Versuche nicht weiter fort. Da er mir die Mittheilung machte, dass Quecksilberäthyl auf Jodallyl ganz glatt einwirkt, so schien es mir wichtig genug, diese Reaction genauer zu studiren, zumal die von Wurtz[2] verfolgte Reaction des Zinkäthyls auf Jodallyl keineswegs glatt verläuft, indem bei derselben ausser einem Amylen, Diallyl, Diamylen, Äthylen, Propylen und Amylwasserstoff entstehen.

Ich habe demnach zuerst die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodallyl untersucht und nachdem ich dabei zu einem

[1]) Jahresbericht für Chemie, 1862, 407.
[2]) Jahresbericht für Chemie, 1863, 492.

sehr befriedigenden Resultate gelangt war (welches allerdings den eingangs angeführten Gleichungen nicht entspricht), die Reaction des Quecksilberäthyls auf andere Jodide studirt.

I. Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Allyljodid.

Wird Allyljodid mit Quecksilberäthyl im Verhältniss von 1 Molecul zu 1 Molecul in zugeschmolzenen Röhren 1—2 Tage lang bei 120—150° C. erhitzt, so findet man nach dem Erkalten in jedem Rohre eine dichte aus grossen, farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättern bestehende Masse, welche von einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit durchtränkt ist, und beim Öffnen der Röhren ist kein Überdruck wahrzunehmen.

Die Krystalle sind nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, Abpressen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht vollkommen rein zu erhalten. Die folgenden Quecksilber- und Jodbestimmungen beweisen, dass dieser Korper Quecksilberäthyljodid ist.

I. 0·7309 Grm. Substanz gaben 0·4813 Grm. Jodsilber entsprechend 0·2601 Grm. Jod.

II. 0·6513 Grm. Substanz gaben 0·3665 Grm. Quecksilber und 0·4378 Grm. Jodsilber, entsprechend 0·2366 Grm. Jod.

	Berechnet für C_2H_5HgJ	Gefunden I	Gefunden II
J . . .	35·67%	35·58%	36·32%
Hg .	56·19%	—	56·27%

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unter Anwendung der Linnemann-'schen Fractionirvorrichtung unterworfen. Bei 50° C. fängt die Flüssigkeit zu sieden an; der Thermometer steigt sehr langsam auf 62—63° C., bleibt einige Zeit stationär, steigt dann auf 70—71° C., bleibt hier wieder einige Zeit stehen und steigt dann rasch über 140° C. Durch wiederholtes Fractioniren konnten recht gut zwei Fractionen von 58—60° C. und von 70—72° C. gewonnen werden. Die bei 70—72° C. siedende Fraction war stark jodhaltig und besass alle Eigenschaften des Jodäthyls. Die bei 58—60° siedende Fraction konnte durch Destilliren nicht

ganz jodfrei erhalten werden, und wurde desshalb zum Schluss über metallisches Natrium destillirt. Der Siedepunkt lag dann constant bei 58—58·5° C., welcher nach den Angaben von Wurtz dem Diallyl entspricht. Die Bestimmung der Dampfdichte im Hofmann'schen Apparat ergab:

Angewandte Substanz = 0·0659 Grm.
Abgelesenes Volumen = 86·84 ccm. bei 100° C.
Ziehende Quecksilbersäule = 548·5 bei 100° C.
Barometerstand = 743·5 Mm. bei 12·9° C.
Gefundene Dampfdichte = 3·01.
Berechnete Dampfdichte für C_6H_{10} = 2·85

Brom wird von dem Körper ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Nach dem Behandeln mit schwefeliger Säure erstarrt das Bromproduct zu einer weissen etwas röthlich gefärbten festen Masse. Dasselbe löst sich in heissem Wasser wenig, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln heraus. Die Krystalle schmelzen im reinen Zustande bei 63° C. und riechen angenehm ätherartig. Die von denselben ausgeführte Brombestimmung ergab Zahlen, die für das Diallyltetrabromid stimmen, wie folgt:

0·4023 Grm. Substanz gaben 0·4295 Grm. Silber entsprechend 0·3181 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$	Gefunden
Br	79·60%	79·08%

Diesen Ergebnissen zufolge ist die bei 58° C. siedende Flüssigkeit als Diallyl anzusehen.

Da die Reaction zwischen Jodallyl und Quecksilberäthyl vollständig glatt verläuft und ausser Jodäthyl, Diallyl und Quecksilberäthyljodid keinerlei Nebenproducte beobachtet werden konnten, so ist dieselbe durch nachstehende Gleichung auszudrücken:

$$2C_3H_5J + Hg(C_2H_5)_2 = C_6H_{10} + HgC_2H_5J + C_2H_5J\ ^1)$$

---

[1] Nicht so ganz glatt verläuft die Reaction, wenn man statt Quecksilberäthyl, Quecksilberdiphenyl auf Allyljodid einwirken lässt. Allerdings

Wenn die zwischen Quecksilberäthyl und Jodallyl beobachtete Reaction sich verallgemeinern liesse, so hätte man in ihr ein bequemes Mittel zur Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe, man würde durch die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf verschiedene Jodide im Sinne der folgenden Reactionsgleichung eine Verkettung der Kohlenwasserstoffreste, welche in den Jodiden enthalten sind, und somit den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe ermöglichen.

$$xHg(C_2H_5)_2 + 2R^xJ_x = R_2^x + xC_2H_5J + xHgC_2H_5J.$$

In dieser Gleichung bedeutet R einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Valenz x ist.

Ich habe zunächst am Jodoform untersucht, ob diese allgemeine Reactionsgleichung für dasselbe giltig ist. Ist sie giltig, dann würde man bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform Acetylen erhalten müssen. In dem folgenden Abschnitt II soll gezeigt werden, dass diese Voraussetzung sich bewährt hat.

II. Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform.

Digerirt man Jodoform mit Quecksilberäthyl zu gleichen Gewichtstheilen im zugeschlossenen Glasrohre bei 120° einen Tag lang, so entweichen beim Öffnen der erkalteten Röhre Ströme eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases und in der Röhre bleiben wieder grosse farblose Krystallblätter und etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit zurück. Die entweichenden Gase, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung oder ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, erzeugen Niederschläge von hellgrauer, resp. ziegelrother Farbe.

Die Reaction geht besser vor sich, wenn man Jodoform und Quecksilberäthyl in dem angegebenen Verhältnisse in einem Kölbchen im Paraffinbade sehr langsam bis auf 120° C. erhitzt.

---

bildet sich hiebei auch Diallyl, das durch die feste Tetrabromverbindung charakterisirt wurde, neben Quecksilberpheny'jodid; jedoch tritt hierbei auch eine grössere Menge Diphenyl auf (Schmelzpunkt 70·5° C., Siedepunkt 257—259° C.), so dass die Reactionsgleichung in diesem Falle wie folgt zu formuliren wäre:

$$2Hg(C_6H_5)_2 + 2C_3H_5J = C_6H_{10} + 2HgC_6H_5J + C_{12}H_{10}$$

Bei raschem Erhitzen tritt die Reaction so stürmisch ein, dass ein grosser Theil der Reactionsproducte verloren geht.

Da das bei der Reaction entstehende Gas von ammoniakalischem Silber- respective Kupferchlorürlösung nicht vollständig absorbirt wurde, so musste zur vollständigen Erforschung der Reaction auch die Natur des nicht absorbirten Gases ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurden Quecksilberäthyl und Jodoform in ein Kölbchen gebracht, das in ein Paraffinbad gesenkt war; das Kölbchen war dicht mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, an dessen Kühlrohr schlossen sich zwei Peligot'sche Absorptionsapparate an, die ammoniakalische Silbernitratlösung enthielten; aus dem letzten dieser Absorptionsapparate gelangte das unabsorbirte Gas noch durch ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes (behufs Absorption des Ammoniaks) Waschfläschchen und dann in ein Quecksilbergasometer. Das entweichende Gas wurde selbstverständlich erst dann aufgefangen, wenn die Reaction so lange im Gange war, dass das entweichende Gas mit hellleuchtender ruhiger Flamme brannte, also das Verdrängen der im Apparate vorhanden gewesenen Luft angenommen werden konnte.[1]

Die Reaction beginnt schon knapp über 70° C., wird bei 90° C. ziemlich lebhaft, um dann wieder an Heftigkeit nachzulassen. Bei 100—105° C. ist die Reaction schon beendet; in der ammoniakalischen Silbernitratlösung ist ein hellgrauer Niederschlag entstanden, während über dem Quecksilber sich eine reichliche Menge Gas angesammelt hat. Der Rückstand im Kölbchen erstarrt beim Erkalten zu einem mit etwas Flüssigkeit durchsetzten bräunlichen Krystallkuchen.

Um die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit zu gewinnen, wurde die ganze Masse im Fractionirkölbchen mit aufgesetztem Linnemann'schen Rohr der Destillation bis 80° C. unterworfen. Die Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 65° C. und 75° C. über. Durch wiederholte fractionirte Destillation konnte eine grössere Menge einer constant bei 71—72° C. siedenden stark lichtbrechenden farblosen Flüssigkeit gewonnen

[1] Auf den dichten Schluss des Apparates war bei dessen Herstellung besondere Sorgfalt verwendet worden.

werden, welche sich, der Jodbestimmung zufolge, als Jodäthyl erwies.

0·4734 Grm. Substanz gaben 0·7079 Grm. Jodsilber, entsprechend 0·3825 Grm. Jod.

	Berechnet für C_2H_5J	Gefunden
J....	81·41%	80·81%

Die im Fractionirkölbchen zurückgebliebenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so in der wohl charakterisirten Form des Quecksilberäthyljodides erhalten. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0 5348 Grm. Substanz gaben 0·3024 Grm. Quecksilber.

	Berechnet für C_2H_5HgJ	Gefunden
Hg...	56·19%	56·54%

Das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas, das über Quecksilber aufgefangen worden war, wurde einer Analyse im Eudiometer unterworfen, bei welcher sich die folgenden Zahlen ergaben:

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht.....	131·12	0·1751	24·5	18·319
Nach Zusatz von Sauerstoff	418·87	0·4668	24·8	170·320
Nach der Verbrennung....	389·12	0·4360	24·8	147·23
Nach der Absorption der Kohlensäure	345·58	0·3918	23·9	124·51
Nach Zusatz von Wasserstoff.....	705·23	0·7351	24·7	475·44
Nach der Verbrennung....	357·55	0·3909	24·8	120·51

Im Gas gefundener Stickstoff 6·20.
Diesem entsprechende Luft 7·75.
Kohlenwasserstoff ist daher 10·569.
Dafür ist Contraction 23·09.
Kohlensäure 22·72.
Auf ein Volumen bezogen ist Contraction 2·18.
Kohlensäure 2·15.

Für C_2H_4 berechnete Contraction 2·00.
Kohlensäure 2·00.

Das Resultat der Gasanalyse sollte noch durch die Darstellung des Äthylenbromides und die Untersuchung desselben bestätigt werden. Zu diesem Zwecke wurde das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas durch einen Pettenkofer'schen Absorptionsapparat geleitet, der unter Wasser eine Schichte Brom enthielt; das Gas wurde von dem Brom absorbirt und nach Entfernung des überschüssigen Broms durch wässerige Kalilauge, schied sich am Boden ein farbloses schweres Öl ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Bei 128—133° ging der grösste Theil der Flüssigkeit über; eine Brombestimmung des Destillates ergab:

0·2198 Grm. Substanz gaben 0·2530 Grm. Silber, entsprechend 0·1874 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_2H_4Br_2$	Gefunden
Br.....	85·10%	85·26%

Das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas ist somit Äthylen.

Der in der ammoniakalischen Silbernitratlösung entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, dann zwischen Fliesspapier abgepresst und, gewöhnlich noch feucht, in ein Gasentwicklungskölbchen gebracht. In das Kölbchen wurde ein gläsernes Eimerchen, mit concentrirter Salzsäure gefüllt, gestellt und dann ein lebhafter Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt war. Die hiezu verwendete Kohlensäure wurde aus kohlensaurem Mangan erhalten. War der Apparat mit Kohlensäure vollständig gefüllt, so wurde durch Schütteln des Kölbchens das darin befindliche Eimerchen umgeworfen und die Salzsäure ergoss sich aus demselben auf den im Kölbchen befindlichen Niederschlag. Unter ziemlich starker Erwärmung wirkt die Salzsäure auf den Niederschlag ein, unter Entwicklung eines mit leuchtender Flamme

brennenden Gases, welches zur Analyse über Quecksilber aufgefangen wurde. Durch ferneres Durchleiten von Kohlensäure wurde der Rest des Gases in das Absorptionsrohr gedrückt.

Zur Absorption der Kohlensäure und von etwas mit übergerissener Salzsäure wurde in das Rohr eine weiche Kalikugel eingeführt und 12 Stunden mit dem Gas in Berührung gelassen. Das nach der Absorption übrig gebliebene Gas wurde sodann in einem Eudiometer der Analyse unterworfen. Die folgenden gasanalytischen Resultate beziehen sich auf Gase von verschiedenen Darstellungen.

I.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc.[1] Volumen
Gas feucht	114·74	0·1455	21·0	13·53
Nach Zusatz von Sauerstoff.	392·06	0·4250	21·4	147·62
Nach der Verbrennung	363·38	0·3965	21·9	126·81
Nach der Absorption der Kohlensäure	305·80	0·3392	22·0	95·99

Contraction 20·81.
Kohlensäure 30·81.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·53.
Kohlensäure 2·27.

II.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht	107·92	0·1452	24·7	12·08
Nach Zusatz von Sauerstoff	428·92	0·4677	24·8	174·77
Nach der Verbrennung	401·26	0·4419	25·0	153·79
Nach der Absorption der Kohlensäure	351·42	0·3918	24·3	126·44

Contraction 20·98.
Kohlensäure 27·35.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·73.
Kohlensäure 2·26.

[1] Auf 0° C. und 1 M. Quecksilberdruck.

III.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht	129·63	0·1585	23.0	16·45
Nach Zusatz von Sauerstoff	423·90	0·4554	23·0	169·88
Nach der Verbrennung	389·12	0·4208	22·6	143·90
Nach der Absorption der Kohlensäure	325·50	0·3599	23·2	107·95

Contraction 25·98.
Kohlensäure 35·95.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·57.
Kohlensäure 2·18.

IV.

	Volumen	Druck	Temp	Reduc. Volumen
Gas feucht	83·40	0·1199	22·8	7·64
Nach Zusatz von Sauerstoff	333·66	0·3732	23·0	108·40
Nach der Verbrennung	313·60	0·3530	22·6	96·34
Nach der Absorption der Kohlensäure	275·96	0·3120	22·5	79·55

Contraction 12·06.
Kohlensäure 16·79.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·57.
Kohlensäure 2·19.

V.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht	91·20	0·1260	23·8	8·73
Nach Zusatz von Sauerstoff	342·50	0·3803	24·0	112·77
Nach der Verbrennung	320·60	0·3580	24·4	98·67
Nach der Absorption der Kohlensäure	273·40	0·3165	23·8	79·61

Contraction 14·10.
Kohlensäure 19·07.

Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·61.
Kohlensäure 2·18.

Die in diesen fünf Analysen gefundenen Werthe stimmen annähernd mit den vom Acetylen geforderten. Zum besseren Vergleich stelle ich hier die für ein Volumen gefundenen Werthe der Contraction und der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure mit denen des Acetylens zusammen.[1]

	Contraction		Kohlensäure	
	Gefunden	für Acetylen berechnet	Gefunden	für Actylen berechnet
I.	1·53	1·50	2·27	2·00
II.	1·73	1·50	2·26	2·00
III.	1·57	1·50	2·18	2·00
IV.	1·57	1·50	2·19	2·00
V.	1·61	1·50	2·18	2·00

Sowohl die Silberverbindung, als auch die Kupferverbindung haben vollständig das Aussehen der entsprechenden Verbindungen des Acetylens, die Silberverbindung explodirt beim Erhitzen für sich oder beim Daraufschlagen mit einem Hammer.

Das aus der Silberverbindung abgeschiedene Gas hat den Geruch des Acetylen's und brennt, wie schon angeführt, mit hell leuchtender Flamme.

---

[1] Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Analysen des untersuchten Gases für die bei der Verbrennung auftretende Contraction und Kohlensäure, grössere Werthe ergeben haben, als sie dem reinen Acetylen entsprechen würden. Wenngleich die Abweichungen der gefundenen Zahlen von den für Acatylen berechneten nicht übermässig gross sind, so müssen sie doch als viel zu gross für Versuchsfehler bei gasometrischen Operationen bezeichnet werden. Ich vermuthe, dass bei dem Process ausser dem Äthylen und Acetylen noch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff von der Natur des Acetylens gebildet wird, welcher kohlenstoffreicher als dieses ist. Dieser Kohlenwasserstoff könnte ebenso wie das Acetylen, eine Silberverbindung geben, aus der er beim Zerlegen mit Salzsäure sich wieder abschiede.

Bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform entstehen somit folgende Körper:

1. Quecksilberäthyljodid,
2. Äthyljodid,
3. Äthylen,
4. Acetylen.

Dem gleichzeitigen Auftreten von Äthylen neben Acetylen liegen zwei Reactionen zu Grunde, welche in folgenden zwei Gleichungen zum Ausdruck gelangen:

I. $2CHJ_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = 3HgC_2H_5J + 3C_2H_5J + C_2H_2$

II. $2CHJ_3 + 4Hg(C_2H_5)_2 = 4HgC_2H_5J + 2C_2H_5J + 3C_2H_4$.

Aus den zwei angeführten Reactionen zwischen Jodiden der Kohlenwasserstoffe und Quecksilberdiäthyl ersieht man, dass die Reactionen bei Anwendung des Quecksilberdiäthyls immerhin viel glatter verlaufen, als bei Anwendung des Zinkäthyls.

Es sind auch schon mehrere Jodide der Äthyl- und Äthylenreihe in den Kreis dieser Untersuchung bezogen worden; die Resultate derselben sind noch nicht zum völligen Abschluss gelangt, wesshalb ich deren Mittheilung für später verschieben muss.

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Von **Oscar** Freih. v. **Dumreicher.**

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin sind bisher allgemein zwei Methoden in Anwendung gekommen, die eine von dem Entdecker des Hydroxylamins W. Lossen,[1] die andere von E. Ludwig und Th. Hein.[2] Lossen stellt, wie bekannt, Hydroxylamin durch Reduction des Salpetersäureäthyläthers mit Zinn und Salzsäure dar (statt des Salpetersäureäthyläthers kann auch freie Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz, z. B. Natriumnitrat verwendet werden), Ludwig und Hein lassen Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd einwirken. Nach beiden Methoden erhält man neben Hydroxylamin ziemlich viel Ammoniak, indem eine weitere Reduction des zuerst entstandenen Hydroxylamins erfolgt.

Bei der reducirenden Wirkung, welche eine Mischung von Zinn und Salzsäure ausübt, kommt zweierlei in Betracht, einmal der bei der Bildung des Zinnchlorürs auftretende Wasserstoff im Entstehungszustande, dann aber auch das fertige Zinnchlorür. Es war zu erwarten, dass man Reductionen mit Zinnchlorür besser werde beherrschen können, als mit Zinn und Salzsäure,[3]

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. VI, pag. 220.

[2] Berichte der k. Akademie der Wissenschaften. LX., pag. 808.

[3] Limpricht (Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, 11, 35) empfiehlt wegen des glatten Verlaufes der Reaction die organischen Nitroverbindungen mit Zinnchlorür zu reduciren; nach seinen Angaben ist man im Stande, auf diese Weise die Nitrogruppen in einer organischen Verbindung quantitativ zu bestimmen.

so dass es beispielsweise möglich sein werde, bei Anwendung geeigneter Quantitäten von Zinnchlorür die Reduction der Salpetersäure nur bis zum Hydroxylamin zu führen und die Bildung grösserer Ammoniakmengen zu vermeiden.

Auf Anregung meines Lehrers Prof. E. Ludwig habe ich zunächst die Einwirkung von Zinnchlorür (bei Gegenwart freier Salzsäure) auf Salpetersäureäthyläther untersucht und nachdem sich dabei gezeigt hatte, dass die Reduction bei Anwendung dieses Reductionsmittels sehr glatt verläuft, so dass unter Einhaltung gewisser Concentrationsverhältnisse keine merkbare Menge von Ammoniak entsteht, wurde die Untersuchung auch auf andere Stickstoffsauerstoffverbindungen ausgedehnt. Den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden demnach die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, ferner die Resultate der Dichtenbestimmung des Stickoxyduls, sowie der eudiometrischen Analyse dieses Gases, endlich die Beschreibung einer Modification zur Bestimmung der Salpetersäure nach Pugh.

I.

Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxydul.

Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, haben gelehrt, dass Stickoxydul weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. durch Zinnchlorür chemisch verändert wird, selbst wenn man die Zeit der Einwirkung auf mehrere Wochen ausdehnt. Dieses Resultat war übrigens nach dem bekannten indifferenten Verhalten des Stickoxyduls bei mässigen Temperaturen gegen andere kräftige Reductionsmittel zu erwarten. Bei allen meinen Versuchen wurde das Zinnchlorür in Lösung angewendet; als Lösungsmittel diente wässerige Salzsäure von ungefähr 40 Percent Salzsäuregehalt; die relativen Mengen von Zinnchlorür und Salzsäure waren so gewählt, dass die verwendete Salzsäure immer mehr Chlor repräsentirte, als zur Bildung von Zinntetrachlorid erforderlich war.

II.

Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd.

E. Ludwig und Th. Hein[1] haben nachgewiesen, dass Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd in der Weise einwirken, dass durch Addition des nascirenden Wasserstoffes zum Stickoxyd Hydroxylamin gebildet wird:

$$NO + H_3 = NOH_3.$$

Analog verlauft der Process, wenn man statt einer Mischung von Zinn und Salzsäure eine Lösung des Zinnchlorürs in wässeriger Salzsäure anwendet.

Um zunächst zu erfahren, ob Zinnchlorür auf Stickoxyd überhaupt einwirkt, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Ich liess aus Eisenvitriol und Salpetersäure entwickeltes Stickoxyd von Eisenvitriollösung absorbiren, füllte mit der gesättigten dunklen Flüssigkeit einen kleinen Kolben nahezu bis zum Rande, fügte dann in den Hals einen Pfropf mit Gasleitungsrohr und erwärmte den Kolben allmälig, worauf die mittlere Portion des entweichenden reinen Stickoxydgases in einem graduirten Absorptionsrohre über Quecksilber aufgefangen wurde, in welches ich dann concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung einspritzte. Schon nach wenigen Minuten war eine Verminderung des Gasvolumens eingetreten, durch kräftiges Schütteln der mit einem Kautschukstöpsel verschlossenen Röhre konnte die Einwirkung so beschleunigt werden, dass nach ganz kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des Stickoxydgases verbraucht war. Das Stickoxydgas war nicht durch einfache Absorption von Seite der wässerigen Flüssigkeit verbraucht worden, sondern es war durch die Einwirkung des Zinnchlorürs in Hydroxylamin übergeführt worden gemäss der Reactionsgleichung:

$$2\,NO + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = 2\,NH_3O + 3\,SnCl_4.$$

Wurde die salzsaure Zinnchlorürlösung nach der Einwirkung auf das Stickoxyd mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, so zeigte die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man durch Kochen den Schwefel-

[1] L. c.

wasserstoff aus ihr vertrieben hatte, alle für eine Hydroxylaminlösung charakteristischen Reactionen.

Diesen Versuch habe ich im kleinen und grossen Massstabe oft wiederholt, dabei beobachtete ich folgende Erscheinung, für die ich keine Erklärung zu geben weiss.

Wenn eine bestimmte Menge des Stickoxydgases von der Zinnchlorürlösung verbraucht worden war, blieb der Process auf einmal stehen und das Gasvolumen verringerte sich nicht mehr, wiewohl noch sehr viel unverändertes Zinnchlorür vorhanden und nur ein kleiner Theil desselben in Tetrachlorid umgewandelt war. Wurde die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd bei 100° versucht, indem man die beide Körper enthaltende Absorptionsröhre in ein mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss tauchte, so trat nach kurzer Zeit vollständige Umwandlung des Stickoxydes ein; das Gas war vollständig verschwunden, diesmal enthielt die Flüssigkeit aber kein Hydroxylamin mehr, sondern dieses war von dem überschüssigen Zinnchlorür bei der hohen Temperatur vollständig zu Ammoniak reducirt worden. Versuche, die mit reinem salzsauren Hydroxylamin angestellt wurden, haben ergeben, dass diese Verbindung in kurzer Zeit vollkommen in Salmiak verwandelt wird, wenn man sie mit einem grossen Überschusse von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf 100° erwärmt. Die Reduction des Hydroxylamins zu Ammoniak durch Zinnchlorür unter den angegebenen Bedingungen erfolgt nach der Gleichung:

$$NH_3O + SnCl_2 + 2\,HCl = NH_3 + H_2O + SnCl_4.$$

Lossen [1] hat schon angegeben, dass Hydroxylamin durch Zinn und Salzsäure, allerdings nur langsam, in der Wärme zu Ammoniak reducirt wird.

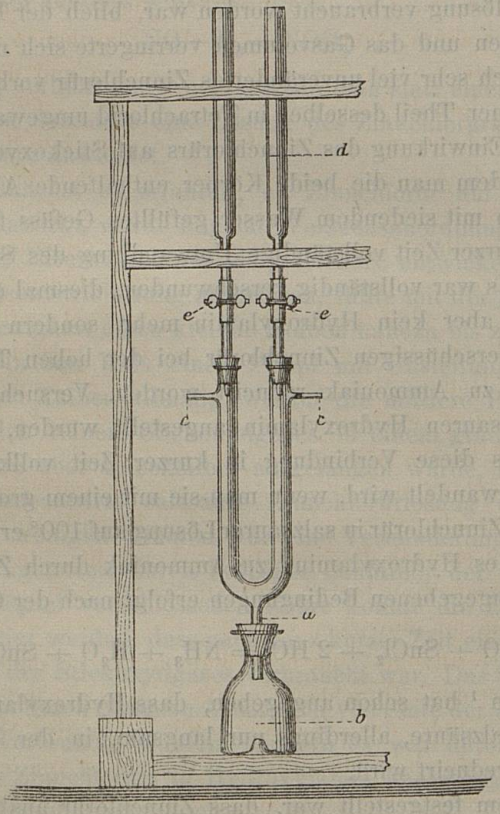
Nachdem festgestellt war, dass Zinnchlorür aus Stickoxyd Hydroxylamin erzeugt, wollte ich versuchen, ob sich diese Reaction nicht zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin verwenden lasse. Um günstige Bedingungen herbeizuführen, war es nöthig, die Zinnchlorürlösung in möglichst fein vertheiltem Zustande dem Stickoxyde darzubieten und den Gasstrom auf einem langen Wege mit der Zinnchlorürlösung in Berührung zu

---

[1] L. c.

bringen. Dies erreichte ich durch Anwendung eines Apparates, den Prof. Ludwig schon seit mehreren Jahren zur Darstellung von Hydroxylamin aus Stickoxyd, Zinn und Salzsäure benützt; die Einrichtung dieses Apparates ist aus der nebenstehenden Fig. 1 ersichtlich, welche ein Glied des ganzen Systems darstellt.

Fig. 1.



Eine U-förmige Röhre steckt mittelst einer am Buge angeschmolzenen Röhre *a* in dem den Hals der Flasche *b* verschliessenden Stöpsel. Nahe den Mündungen beider Schenkel trägt das U-Rohr je ein seitliches Ansatzröhrchen *c*. Die Mündungen der Schenkel enthalten durchbohrte Kautschukstöpsel, welche die Röhren *d* aufnehmen, die nach Art einer Quetschhahnbürette eingerichtet sind; diese Röhren werden von einem Holzgestell getragen; die Regulirung der aus ihnen in die U-förmigen Röhren fliessenden

Flüssigkeit geschieht durch Schraubenquetschhähne *e*. Der ganze Apparat besteht aus zehn bis zwölf solchen gleichen Theilen, die bei *c* durch Kautschukröhren miteinander verbunden sind.

Die U-Röhren wurden mit Glasperlen, die Tropfröhren mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung gefüllt, die Quetschhähne wurden so regulirt, dass ungefähr jede Secunde ein Tropfen herabfiel. Um die Flüssigkeit möglichst mit Hydroxylamin anzureichern, wurde die in den Flaschen *b* angelangte Lösung wieder in die Tropfröhren gegossen und dies fünf- bis zehnmal wiederholt.

Die Ausbeute an Hydroxylamin, welche bei den mit dem beschriebenen Apparate angestellten Versuchen erzielt wurde, ist gering, sie ist wesentlich kleiner als sie erzielt wird, wenn man in demselben Apparate Stickoxyd mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei man den Strom des Stickoxydgases so reguliren kann, dass derselbe vollkommen aufgebraucht wird und nicht eine Spur davon am Ende des Röhrensystems entweicht.

Meine Hoffnung, in der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd eine ergiebige Methode der Hydroxylaminbereitung gefunden zu haben, wurde demnach nicht erfüllt.

Ein Versuch mit alkoholischer Zinnchlorürlösung, die mit Salzsäure versetzt war, hat zu keinem positiven Resultate geführt, auch scheint es nach diesbezüglichen Versuchen, dass verdünnte Lösungen von Zinnchlorür auf Stickoxyd gar nicht oder nur äusserst langsam einwirken.

Eine werthvolle Thatsache haben die Versuche über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd indessen doch ergeben, nämlich, dass Hydroxylamin, respective Stickoxyd in der Wärme durch einen grossen Überschuss von concentrirter Zinnchlorürlösung vollständig und leicht in Ammoniak umgewandelt wird.

III.

Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpetrige Säure.

Mässig verdünnte Lösungen von salpetrigsauren Salzen, mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht, werden unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt; wendet man beide Lösungen in concentrirtem Zustande an, so ist die Reaction

ungemein heftig und man erhält ein Gemenge mehrerer gasförmiger Reactionsproducte. Bei stark verdünnten Lösungen verläuft die Reaction ohne bemerkenswerthe Temperaturerhöhung ziemlich glatt und es wird im Sinne folgender Gleichung Stickoxydul gebildet:

$$2\,NO_2H + 2\,SnCl_2 + 4\,ClH = N_2O + 2\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Dieses Auftreten des Stickoxyduls kann man sehr leicht demonstriren; mischt man nämlich in einem Reagenzrohre eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natrium mit stark verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammen, so erfolgt unmittelbar darauf lebhafte Gasentwicklung; das entweichende Gas ist farblos und lässt sich durch die charakteristischen Reactionen als Stickoxydul erkennen. Wenn die Lösungen des Nitrits und des Zinnchlorürs nicht sehr verdünnt angewendet werden, so sieht man zu Anfang der Gasentwicklung rothbraune Dämpfe entweichen, deren Ursprung offenbar in der Zersetzung des Nitrits durch die Salzsäure zu suchen ist.

Selbstverständlich kann man diese Reaction zur Darstellung von reinem Stickoxydul verwenden, vorausgesetzt, dass ausser salpetriger Säure und Stickoxyd durch Nebenprocesse nicht etwa auch noch Stickstoff gebildet wird. Genaue Untersuchungen über die Natur des mit Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschenen Gases haben mich überzeugt, dass freier Stickstoff bei dieser Reaction nicht auftritt. Zu meinen ersten hieher gehörigen Versuchen verwendete ich käufliches Natriumnitrit, das ungefähr 50 Procent der reinen Verbindung enthielt, während der Rest der Hauptsache nach salpetersaures Salz war. Da ich beobachtet hatte, dass Zinnchlorür bei der Einwirkung auf salpetersaure Salze ebenso Hydroxylamin erzeugt, wie dies für die Einwirkung von Zinn und Salzsäure schon längst bekannt ist, da ferner V. Meyer[1] beobachtet hat, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich miteinander zu Stickoxydul und Wasser umsetzen ($NH_3O + NO_2H = N_2O + 2\,H_2O$), so konnte bei den beschriebenen Versuchen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpeterhaltiges Kaliumnitrit das entwickelte Stickoxydul aus der

[1] Annal. Chem. Pharm. Bd. 175, pag. 141.

Wechselwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin hervorgegangen sein. Um also sicherzustellen, dass die salpetrige Säure durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt werde, musste ich Versuche mit reinen Nitriten anstellen. Ich wählte zu diesen Versuchen Silbernitrit und Natriumnitrit, welches letztere aus der Silberverbindung durch Zersetzen mit Kochsalz dargestellt wurde. Die mit diesen reinen salpetrigsauren Verbindungen wiederholt ausgeführten Experimente haben übereinstimmend gelehrt, dass die salpetrige Säure, respective die salpetrigsauren Salze, durch Zinnchlorür in der Weise zerlegt werden, dass dabei als einzige Stickstoffverbindung Stickoxydul auftritt, und dass somit die im Eingange dieses Capitels aufgestellte Zersetzungsgleichung ihre volle Giltigkeit hat.

Um festzustellen, dass das bei diesem Process entwickelte, durch Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschene Gas reines Stickoxydulgas und namentlich nicht mit freiem Stickstoff gemengt sei, konnte man entweder den Absorptionscoëfficienten oder die Dichte dieses Gases bestimmen, oder endlich dessen eudiometrische Analyse vornehmen. Ich entschloss mich für die letztere, da sie mir als der einfachste und kürzeste Weg erschien, die über die Reinheit des Gases gestellte Frage zu beantworten.

Meines Wissens existirt über die Möglichkeit, Stickoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff im Eudiometer zu bestimmen, nur eine Angabe von Bunsen in dessen „Gasometrischen Methoden". In der zweiten Auflage, pag. 60, ist folgender Verbrennungsversuch des Stickoxyduls mit Wasserstoff angeführt:

Angewandtes Stickoxydul...	$28 \cdot 79 = a$
Nach Zusatz von H	$75 \cdot 98 = b$
Nach der Explosion.....	$48 \cdot 50 = c$
Nach Zusatz von O	$64 \cdot 06 = d$
Nach der Explosion.....	$34 \cdot 46 = e$

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

		$V = 1$ gesetzt:
$a = V$	$= 28 \cdot 97$	oder $1 \cdot 000$
$(b - c) = V_c$	$= 27 \cdot 48$	„ $0 \cdot 948$
$c - \frac{2}{3}(d - e) = V_n$	$= 28 \cdot 77$	„ $0 \cdot 992$.

Daraus ergibt sich die nachstehende Volumzusammensetzung für das Gas:

Stickstoff ..... 0·992
Sauerstoff ..... 0·470.

Die Abweichung der gefundenen von der theoretisch berechneten Zusammensetzung, welche in einem Volumen des Gases ein Volum Stickstoff und ein halbes Volum Sauerstoff fordert, ist zwar nicht sehr erheblich, aber doch grösser, als sie bei dergleichen eudiometrischen Bestimmungen zu sein pflegt. Der theoretischen Zusammensetzung nach müsste das Volumen des verbrannten Wasserstoffes sowohl, als das des ausgeschiedenen Stickstoffes dem Volumen des angewandten Gases gleich sein:

Der Versuch gibt:

Angewandtes Gas ..... 28·97
Verbrauchter H ..... 27·28
Ausgeschiedener N .... 28·77.

Diese Zahlen zeigen, dass die Verbrennung des Wasserstoffes auf Kosten des im Gase enthaltenen Sauerstoffes keine ganz vollständige war, dass mithin, um befriedigendere Resultate zu erhalten, der Wasserstoffzusatz bei der Verbrennung vermehrt werden muss."

Ich habe zunächst, um mich zu überzeugen, ob es gelingt, auf eudiometrischem Wege brauchbare Resultate für das Stickoxydulgas zu gewinnen, Verbrennungen von reinem, aus salpetersaurem Ammoniak bereiteten Stickoxydul mit Wasserstoff im Eudiometer vorgenommen. Ich führe einige der dabei erhaltenen Resultate an.

I.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.[1]	
Stickoxydulgas feucht	219·17	0·3013	21·6	57·297	$= a$
Nach Zugabe von H.....	398·88	0·4831	22·2	170·88	$= b$
Nach der Verbrennung ...	319·57	0·405	22·2	113·81	$= c$

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

		$V = 1$ gesetzt:
$a = V$	$= 57·297$ oder	1·0000
$(b—c) = V_c$	$= 57·07$ „	0·9960

[1] Reducirtes Volumen für 0° C. und 760 Mm. Druck.

II.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	216·20	0·3113	21·3	58·664 = *a*
Nach Zugabe von H.....	399·17	0·4958	21·2	176·73 = *b*
Nach der Verbrennung....	320·57	0·4167	21·2	118·43 = *c*.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

		$V = 1$ gesetzt:
$a = V = 58·664$	oder	1·0000
$(b—c) = V_c = 58·30$	„	0·9938.

III.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	171·06	0.2608	21·65	38·279 = *a*
Nach Zugabe von H	371·769	0·4586	22·3	150·750 = *b*
Nach der Verbrennung ...	316·07	0·4069	22·4	112·940 = *c*.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

		$V = 1$ gesetzt:
$a = V = 38·279$	oder	1·0000
$(b—c) = V_c = 37·81$	„	0·9879.

Da diese Versuchsresultate sich in genügender Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werthen befinden, so glaubte ich mich zu der Annahme berechtigt, dass man das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmen könne, und ich ging demnach daran, solche Bestimmungen mit dem durch Zinnchlorür aus salpetrigsaurem Salze dargestellten Gase vorzunehmen.

Das aus reinem salpetrigsaurem Natrium dargestellte Gas ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reduc. Vo .
Stickoxydulgas feucht	268·6	0·346	22·35	80·92 = *a*
Nach Zugabe von H.....	467·17	0·556	22·0	231·99 = *b*
Nach der Verbrennung....	369·27	0·4578	21·6	150·10 = *c*.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

		$V=1$ gesetzt:
$a = V$	$= 80 \cdot 92$	oder $1 \cdot 0000$
$(b-e) = V_c$	$= 81 \cdot 89$	„ 1.0118.

Die Analyse einer zweiten Gasprobe, welche aus käuflichem Kaliumnitrit erhalten war, ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp.	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	196·26	0·2752	21·6	$46 \cdot 563 = a$
Nach Zugabe von H.....	368·75	0·4496	21·5	$146 \cdot 50 = b$
Nach der Verbrennung....	298·67	0·3664	21·75	$99 \cdot 299 = c$.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

		$V=1$ gesetzt:
$a = V$	$= 46 \cdot 563$	oder $1 \cdot 000$
$(b-c) = V_c$	$= 47 \cdot 201$	„ $1 \cdot 0136$.

Ich habe auch eine Anzahl Bestimmungen des specifischen Gewichtes vom Stickoxydul ausgeführt, auf welche ich nun näher eingehen will. Veranlasst wurde ich dazu, weil eine einzige Angabe in der Literatur existirt, welche sich auf eine Dichtenbestimmung dieses Gases bezieht. Im ersten Bande der „Annales de Chimie et de Physique" vom Jahre 1816 theilt auf pag. 218 Gay-Lussac mit, dass Colin im „Laboratoire de l'École polytechnique" eine Bestimmung der Dichte des Stickoxyduls vorgenommen und die Zahl 1·5204 gefunden habe, während die Theorie 1·5209 verlange. Ausser dieser kurzen Angabe finden sich keinerlei Bemerkungen über die Art der Ausführung der betreffenden Experimente, ebenso keine Angaben über die Temperatur, bei der dieselben vorgenommen wurden. Ich stellte mir die Aufgabe, die Dichte des Stickoxyduls bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, und bediente mich zur Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen des von Bunsen[1] angegebenen Verfahrens, an welchem ich einige kleine Modificationen anbrachte,

[1] Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 141, p. 273.

welche sich einerseits auf den Thermostaten, anderseits auf den Verschluss der Gefässe beziehen, in denen die Gase gewogen werden.

Das zu den Versuchen nöthige Stickoxydulgas wurde aus reinem salpetersaurem Ammoniak bereitet, durch Wasser, Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschen, durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Auf die Dichtung des Apparates, der begreiflicherweise aus vielen einzelnen untereinander verbundenen Theilen bestand, war die grösste Sorgfalt verwendet worden.

Bei den ersten Versuchen erhitzte ich das salpetersaure Ammoniak in einer Retorte, welche nur durch ein Drahtnetz von der Flamme des Gasbrenners getrennt war. Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen für die Dichte des Gases bei gewöhnlicher Temperatur waren gegen alle Erwartung kleiner, als sie die Theorie verlangt, und da bei dem lang andauernden Gasstrome an eine Verunreinigung mit Luft nicht zu denken war, so konnte ich mich nur zu der Ansicht hinneigen, dass ein Theil des salpetersauren Ammoniaks durch Überhitzen an den Retortenwänden eine abnorme Zerlegung erfahren habe und dass dem untersuchten Gase freier Stickstoff beigemengt gewesen sei. Besser, aber noch immer nicht mit der Theorie genügend im Einklang, wurden die Resultate, als ich bei weiteren Versuchen die das salpetersaure Ammoniak enthaltende Retorte im Sandbad erhitzte.

Um den durch diese ungleichmässige Erhitzung in die Versuche eingeführten Fehler zu eliminiren, vertauschte ich das Sandbad mit einem Bad von Wood'schem Metall. Nunmehr hatte ich die Erhitzung des Ammoniumnitrats vollständig in der Hand. Die Zerlegung desselben erfolgte bei vorsichtiger Leitung des Erhitzens so, dass nicht die Spur von Nebelbildung in der Retorte wahrzunehmen war, und dass die geschmolzene Salzmasse während der ganzen Gasentwicklung wasserhell blieb; dies ist unbedingt erforderlich, wenn man reines Stickoxydulgas erzielen will.

Mit dem Verschluss der Gefässe, welche das zu wägende Gas aufnehmen sollen, hatte ich viele Anstände. Es gelang mir nicht, hier Kautschukschläuche zu erhalten, welche die Herstellung

von dicht schliessenden Bunsen'schen Verschlussstücken ermöglicht hätten. Alle Kautschukröhren, die ich mir verschaffen konnte, hatten innen eine feine Rinne, welche Undichtheit veranlasste.

Um dieser Misère zu entgehen, wurde beschlossen, den Verschluss der Gefässe durch dicht aufgeschliffene Glaskappen zu bewerkstelligen. Diese sind von Geissler's Nachfolger in Bonn hergestellt und haben sich so vortrefflich bewährt, dass ich dieselben für solche Apparate sehr empfehlen kann.

Um einen sicheren Verschluss der Gefässe durch diese Glaskappen herbeizuführen, wurden diese vor jedem Versuche mit Vaselin dünn bestrichen.

Es ist selbstverständlich, dass die Gewichtsdifferenzen der Glaskappen durch gläserne Zusatzgewichte ausgeglichen waren, und dass die ganz geringen Differenzen, welche sich durch das jedesmalige Einschmieren mit Vaselin ergaben, vor jedem Versuche durch Wägen mit der Schwingungsmethode sorgfältig ermittelt wurden und dann in Rechnung kamen.

Von der Güte dieses Verschlusses habe ich mich durch viele Wägungen überzeugt, indem ich die Gefässe einerseits mit abgekühltem, anderseits mit erwärmtem Gas füllte, dann verschloss und von Zeit zu Zeit wog. Selbst nach mehreren Wochen war das Gewicht vollkommen unverändert geblieben.

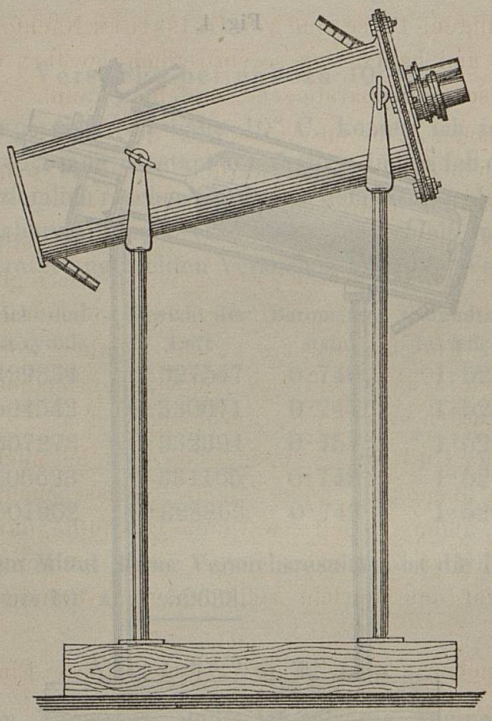
Fig. 2.

Die nebenstehende Figur erläutert diese Einrichtung.

Die Gefässe für Gas und Luft befanden sich während des Durchleitens in einem Apparate, der in seiner äusseren Form dem Thermostaten von Bunsen ähnlich ist. Constante Temperatur wird in diesem Apparate dadurch erzielt, dass der Raum zwischen dem innern und äussern Blechgefässe durch eine Flüssigkeit oder durch einen Dampf von bestimmter Temperatur während der ganzen Versuchsdauer durchströmt wird, zu welchem Zwecke an den beiden Enden des äusseren Gefässes kleine Röhrchen angelöthet sind.

Dieser von Prof. Ludwig im Jahre 1869 construirte Apparat hat sich im hiesigen Laboratorium seither vortrefflich bewährt. Aus den nebenstehenden Zeichnungen Fig. 3 und 4 wird die Einrichtung des Apparates ohne weitere Erklärung ersichtlich.

Fig. 3.

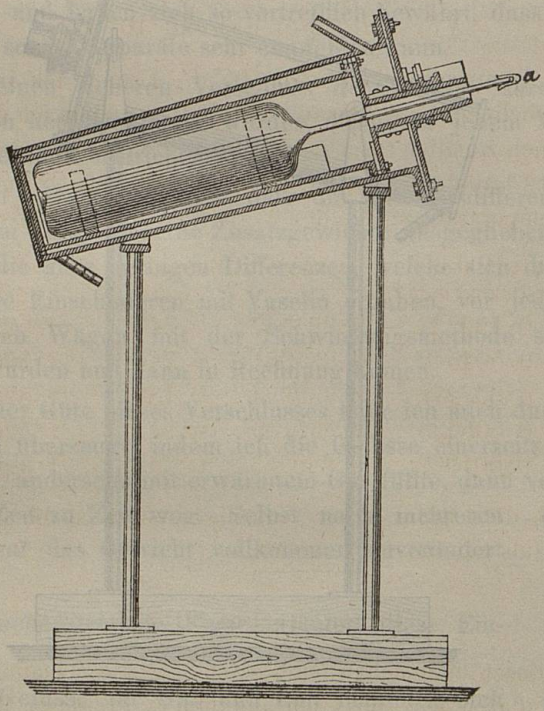


Es sei noch kurz erwähnt, dass die zu den Versuchen erforderliche atmosphärische Luft im Freien durch Ausfliessenlassen eines mit Wasser gefüllten grossen Gasometers angesammelt wurde und dass dieselbe eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, dann ein Gefäss, das mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthielt, endlich eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte U-Röhre passirte, bevor sie in das Gefäss gelangte, in dem sie dann gewogen wurde.

Das Einleiten von Stickoxydul und Luft in die Glasgefässe geschah in der von Bunsen angegebenen Weise durch capillare

Glasröhrchen, die bis auf den Boden der Gefässe reichten; es wurde in allen Versuchen während drei Stunden Gas durch die Gefässe geleitet, um die in denselben befindliche Luft sicher vollständig zu verdrängen, zuletzt wurde der Gasstrom verlangsamt, damit das Gas die Temperatur der Umgebung annehmen könne.

Fig. 4.



Die Wägungen wurden genau nach Bunsen's Vorschrift auf einer sehr guten Wage ausgeführt, welche der hiesige Mechaniker Herr A. Ruprecht angefertigt hat. Die für Luft und Stickoxydul bestimmten Gefässe habe ich in den verschiedenen Versuchen vertauscht, so dass in einem und demselben Gefässe das eine Mal Luft, das andere Mal Stickoxydul gewogen wurde.

Auf die Herstellung der Gefässe, welche nach dem Ausgleiche der Inhaltsdifferenzen durch Glasfäden 269·956 Kub.-Ctm. fassten, hatte ich alle nur mögliche Sorgfalt verwendet, dessgleichen war

das Auspumpen zweier Gefässe mit Hilfe einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe so weit getrieben worden, dass der zurückgebliebene Luftrest ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Resultate vernachlässigt werden konnte.

Die Dichtenbestimmungen wurden bei 10° C., bei 30° C., bei 50° C. und bei 100° C. ausgeführt und ergaben die folgenden Resultate:

Versuche bei nahezu 10° C.

Die Temperatur von nahe 10° C. konnte ich in meinem Apparate beliebig lang constant unterhalten, indem ich durch denselben einen ziemlich raschen Strom von dem Wasser der Wasserleitung des Laboratoriums fliessen liess. Ich erhielt in fünf bei dieser Temperatur angestellten Versuchen folgende Werthe:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·499834	0·327547	0·740	1·52599
II....	0·504542	0·330671	0·747	1·52666
III....	0·507278	0·332394	0·751	1·52613
IV....	0·505623	0·331165	0·748	1·52680
V....	0·501962	0·328863	0·743	1·52633.

Nach dem Mittel dieser Versuchsresultate ist die Dichte des Stickoxyduls bei 10° C. 1·52638.

Versuche bei 30° C.

In diesen Versuchen stellte ich mir die Temperatur von 30° C. dadurch her, dass ich aus einem grösseren Reservoir, welches Wasser enthielt, das auf diese Temperatur erwärmt wurde, während der ganzen Versuchsdauer Wasser durch den Apparat strömen liess. Gefunden wurde Folgendes:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·47010	0·30824	0·746	1·52511
II....	0·468771	0·307323	0·744	1·52538.

Nach dem Mittel der beiden Versuchsresultate ist die Dichte des Stickoxyduls bei 30° C. 1·52524.

Versuche bei ungefähr 50° C.

Die Temperatur von 50° C. stellte ich mir in dem Apparate bei diesen Versuchen in analoger Weise her, wie bei den Versuchen bei 30° C.[1]

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·440209	0·288793	0·739	1·52430
II....	0·445027	0·291875	0·748	1·52475.

Diesen beiden Versuchen zufolge ist die Dichte des Stickoxyduls bei 50° C. 1·52452.

Versuche bei 100° C.

In diesen Versuchen durchströmte den Apparat ein ziemlich lebhafter Dampfstrom. Den dafür nöthigen Wasserdampf erzeugte ich mir in einem kleinen, kupfernen, transportablen Dampfkessel der mittelst eines grossen Gasbrenners geheizt wird. Um die Abkühlung des Apparates möglichst zu vermeiden, hatte ich denselben bei diesen, sowie auch schon bei früheren Versuchen mit einer mehrfachen Lage von Flanell umgeben, welche durch Umwickeln mit schmalen Flanellbinden hergestellt und mit Schnur festgebunden war. Ich konnte bei dieser Anordnung je nach der Geschwindigkeit des Dampfstromes, die ich anwandte, während der ganzen Versuchsdauer eine Temperatur von sehr nahe 100° oder 101° C. erzielen.[2]

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·382777	0.251368	0·746	1·52277
II....	0·385393	0·253042	0·753	1·52307
III....	0·383465	0.251630	0·749	1·52392
IV....	0·382944	0·251314	0·748	1·52375.

[1] Bei diesen Versuchen gelang es mir nicht vollständig, im Apparate die Temperatur genau auf 50° C. zu bringen, sie betrug im Versuche I constant 48° C., im Versuche II 49·5° C. Diese Abweichungen sind übrigens ohne Belang.

[2] Die Temperatur war im Apparate bei Versuch I 100·1° C., bei Versuch II 100° C., bei Versuch III 100·2° C., bei Versuch IV 100·2° C.

Das Mittel dieser vier Versuchsresultate ergibt als Dichte des Stickoxyduls bei 100° C. 1·52336.

Aus allen soeben angeführten Dichtenbestimmungen des Stickoxydulgases haben sich demnach folgende Mittelwerthe ergeben:

Dichte bei 10° C.	1·52638
„ „ 30 „	1·52524
„ „ 50 „	1·52452
„ „ 100 „	1·52336.

Die theoretische Dichte des Stickoxyduls (bezogen auf Luft = 1) ist 1·52327. Diese Zahl ergibt sich, indem man das Moleculargewicht des Stickoxyduls, 44·088 ($N_2 = 28·088$; $O = 16$ [1]) durch 28·943 dividirt.

Meine Untersuchungen haben demnach ergeben, dass das Stickoxydul erst bei Temperaturen, die sehr weit von seinem Condensationspunkte liegen, beim Experimente die theoretische Dichte gibt, während die Dichte bei niederen Temperaturen etwas grösser ist. Die Abweichung der bei 100° gefundenen Zahl von der theoretischen ist so unbedeutend, dass sie als in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallend angesehen werden darf.

Ich muss noch ganz besonders betonen, dass es nur durch Anwendung der grössten Sorgfalt gelingt, aus dem salpetersauren Ammoniak wirklich reines Stickoxydulgas zu erhalten. Zahlreiche Dichtebestimmungen von Stickoxydulgas, welches nicht mit der erforderlichen Sorgfalt bereitet war, haben mir viel zu kleine Werthe ergeben und ich habe erst im Verlaufe der Arbeit nach vielen mühevollen Versuchen den Process der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks so beherrschen gelernt, dass die Zersetzung glatt in dem gewünschten Sinne ohne Bildung von Nebenproducten vor sich geht.

Bei einer Reihe von Bestimmungen, für welche das Stickoxydulgas aus reinem salpetersaurem Ammoniak dargestellt war, wobei jedoch durch Überhitzung im kleinen Massstabe ein Neben-

[1] Siehe: Gmelin-Kraut Handbuch, VI. Auflage, I. Band, p. 37.

process vor sich ging, der freien Stickstoff lieferte, erhielt ich die folgenden Zahlen:

Bei 10° C.....	1·5205
„ 20° „	1·5219
„ 18° „	1·5229
„ 21° „	1·5210
„ 17·5° C...	1·5203.

Diese Zahlen beweisen, dass dem untersuchten Gas Stickstoff beigemengt war. Denn alle anderen Zersetzungsproducte, die aus dem salpetersauren Ammoniak bei unregelmässiger Zerlegung entstehen können, waren durch dieselbe Reinigungsmethode, die schon früher beschrieben ist, entfernt worden. Man kann sich durch Rechnung leicht davon überzeugen, dass schon eine geringe Beimischung des Stickstoffes zum Stickoxydul die Werthe für die Dichte des letzteren ganz merklich herabdrückt.

Nach meinen Erfahrungen erhält man das Stickoxydul ganz rein, wenn man ganz reines, aus chemisch reiner Salpetersäure und reinem Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak dargestelltes Ammoniumnitrat in einer Retorte mittelst eines Metallbades erhitzt und die Temperatur genau so regulirt, dass eben nur eine mässige Gasentwicklung aus der geschmolzenen Salzmasse stattfindet; die letztere erscheint dann absolut farblos und wasserklar und über derselben sieht man nicht die Spur eines Nebels, sondern nur farbloses, vollkommen durchsichtiges Gas. Wird die Temperatur des Metallbades zu hoch gehalten, so tritt stürmische Gasentwicklung ein, man beobachtet dann in der Regel eine deutliche Gelbfärbung der geschmolzenen Salzmasse, über welcher dann im Retortenbauche, ja selbst im Retortenhalse mehr oder weniger dichte Nebel sich befinden. Stickoxydulgas, welches unter diesen störenden Einflüssen bereitet wird, enthält Stickstoff und gibt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, bei Dichtebestimmungen zu geringe Werthe.

Für die Darstellung ganz reinen, trockenen Stickoxyduls empfiehlt es sich noch, das Gas, wie es aus der Retorte kommt, durch Waschen mit Wasser, Kalilauge, Eisenvitriollösung und Trocknen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu reinigen, wie dies schon früher auseinandergesetzt wurde.

Ich möchte auf Grund meiner Erfahrungen noch auf das eindringlichste auf die erörterten Schwierigkeiten aufmerksam machen, die sich der Darstellung von reinem Stickoxydul entgegenstellen und der Meinung Ausdruck geben, dass bei manchen früheren Untersuchungen über Stickoxydul ein Gas verwendet wurde, das freien Stickstoff enthielt.

IV.

Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure.

Die hieher gehörigen Versuche umfassen die freie Salpetersäure, das salpetersaure Kalium und den Salpetersäureäthyläther. Durch Lossen und Andere ist schon lange bekannt geworden, dass aus diesen Verbindungen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und in zweiter Linie Ammoniak gebildet wird. Da das Zinnchlorür auf Stickoxyd analog einer Mischung von Zinn und Salzsäure wirkt, so war von vorneherein zu erwarten, dass es auch auf Salpetersäure, deren Salze und Ester in gleichem Sinne wirken werde, und man konnte annehmen, dass diese Wirkung unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt verlaufen würde.

Die Versuche, welche mannigfaltig variirt wurden bezüglich des relativen Verhältnisses beider Reagentien, bezüglich der Concentration und der Temperatur, haben stets zwei Reactionsproducte, nämlich Hydroxylamin und Ammoniak, geliefert. Es wollte mir nicht gelingen, die Reaction beim Hydroxylamin zum Stillstande zu bringen, und da, wie schon angegeben wurde, Hydroxylamin-Chlorhydrat durch einen grossen Überschuss concentrirter Zinnchlorürlösung in der Wärme leicht und vollständig in Salmiak verwandelt wird, so ist anzunehmen, dass zuerst aus der Salpetersäure Hydroxylamin und aus diesem erst Ammoniak entsteht, wie dies aus den beiden folgenden Reactionsgleichungen ersichtlich wird:

I. $NO_3H + 3SnCl_2 + 6ClH = NH_3O + 2H_2O + 3SnCl_4$
II. $NH_3O + SnCl_2 + 2ClH = NH_3 + H_2O + SnCl_4$

Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1·400 und concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung in dem Verhältniss mit-

einander gemischt, wie es Gleichung I erfordert, wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam aufeinander ein. Erst nach zwei bis drei Tagen sind in der Flüssigkeit erhebliche Mengen von Hydroxylamin nachzuweisen; dessen Menge nimmt dann noch einige Zeit zu, verringert sich aber darauf allmälig, bis schliesslich nichts mehr davon vorhanden ist, worauf man aber einen grossen Ammoniakgehalt constatiren kann. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Salpetersäure im Überschusse zur Anwendung kommt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass das aus der Salpetersäure entstandene Hydroxylamin sofort, wenn auch nur langsam, von dem Zinnchlorür weiter verändert wird. Wenn man diese eben beschriebenen Versuche in der Wärme ausführt, so beginnt bei ungefähr 80° C. lebhafte Reaction, die Flüssigkeit wird hellgelb, dann dunkelgelb und sie enthält anfangs leicht nachweisbare Mengen von Hydroxylamin, am Ende der Reaction jedoch nur mehr Ammoniak.

Verdünnte Lösungen von Zinnchlorür und verdünnte Salpetersäure wirken weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme energisch auf einander ein; erst nach sehr langer Zeit, (nach Wochen, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird) enthält die Flüssigkeit etwas Hydroxylamin. In einem Versuche wurden auf 45 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·400 321 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür, 300 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·196 und 500 CC. 90procentigen Alkohols gemengt, und diese Mischung auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Nach mehrstündigem Erwärmen hatte spärliche Reaction stattgefunden, und die Flüssigkeit enthielt demgemäss kleine Mengen von Hydroxylamin.

Es wurde nunmehr der Rückflusskühler entfernt, und die Erwärmung fortgesetzt. In dem Masse als der Alkohol verdampfte und die Flüssigkeit concentrirter wurde, konnte man beobachten, dass auch die Reaction heftiger wurde und der Gehalt der Flüssigkeit an Hydroxylamin sich steigerte. Plötzlich wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben vom Wasserbade entfernt werden musste, das Sieden der Flüssigkeit dauerte noch einige Zeit fort und als es aufgehört hatte, enthielt die Flüssigkeit nur mehr Spuren von Hydroxylamin, dagegen reichlich Ammoniak.

Versuche mit salpetersaurem Kalium, welche, denen mit Salpetersäure entsprechend, ausgeführt wurden, haben im Wesentlichen auch dieselben Resultate ergeben.

Ich kann demnach den gewonnenen Erfahrungen zufolge nur aussagen, dass die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure und deren Salze keine Methode abgibt zur vortheilhaften Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin. Unter diesen Umständen hatte ich keine grosse Hoffnung, bei der Anwendung von Salpetersäureäthyläther eine viel bessere Methode zur Darstellung des Hydroxylamins zu finden, allein die Versuche, welche ich mit dieser Verbindung anstellte, haben mich eines Andern belehrt. Unter geeigneten Bedingungen zerlegen sich Salpetersäureäthyläther, Zinnchlorür und Salzsäure glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_3C_2H_5 + 3SnCl_2 + 6ClH = NH_3O + C_2H_6O + H_2O + 3SnCl_4$$

Salpetersäureäthyläther und concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung wurden in einem Kolben in dem durch die eben besprochene Gleichung geforderten Verhältniss zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten schichteten sich selbstverständlich übereinander und erst nach einigen Tagen konnte man eine Änderung in dem Volumen beider Flüssigkeiten und auch die Gegenwart von Hydroxylamin in der wässerigen Flüssigkeit wahrnehmen. Die Reaction setzte sich dann rasch fort, und eines Tages enthielt der Kolben nur mehr eine einheitliche Flüssigkeit, aus welcher ungefähr 70 Procent der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin gewonnen wurden.

Ammoniak war bei diesem Versuche nur in geringer Menge gebildet worden. Das Ergebniss des Versuches muss im Hinblick auf die Hydroxylaminbildung als ein sehr günstiges bezeichnet werden, besonders wenn man bedenkt, dass die Flüchtigkeit des Esters und das massenhaft abzuscheidende Schwefelzinn beträchtliche Verluste mit sich bringen.

Um eine innigere Berührung des Salpetersäureäthyläthers mit dem Zinnchlorür zu ermöglichen, wurden weitere Versuche in der Art angestellt, dass man der Mischung des Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure soviel Alkohol zusetzte, bis eine homogene Lösung entstand. In der Kälte vollzog sich die Reaction innerhalb

der Flüssigkeit offenbar wegen der starken Verdünnung nur langsam. In der Wärme verlief sie viel schneller. Man konnte den Gang der Operation dadurch beurtheilen, dass man beobachtete, wie ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit sich gegen Schwefelwasserstoff verhielt. Das Ende der Reaction war eingetreten, wenn Schwefelwasserstoff nur gelbes Schwefelzinn fällte. Das Ergebniss dieser Versuche war ein überraschend günstiges, indem in denselben erstens nicht mehr als Spuren von Ammoniak gebildet waren, und zweitens bis 90 Procent der Hydroxylaminmenge gewonnen wurden, welche der Rechnung zufolge aus der Menge des verwendeten Salpetersäureäthyläthers entstehen mussten. Die weingeistige Flüssigkeit ergab nach Abdestilliren des Weingeistes, Verdünnen des Destillationsrückstandes mit Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Filtriren, ein farbloses Filtrat, welches nach dem Eindampfen eine in heissem Alkohol vollkommen lösliche Salzmasse hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen farbloses und chemisch reines salzsaures Hydroxylamin liefert, wie die folgende Analyse zeigt:

I. 0·4818 Grm. Substanz gaben 0·9467 Grm. Chlorsilber und 0·0365 Grm. metallisches Silber.

II. 0·4344 Grm. Substanz gaben 78·5 CCm. Stickstoff bei 23·1° C. und 749 Mm. Barometerstand. [1]

Berechnet für NH_3O,HCl	Gefunden:
N.....20·14	20·05 Procent
Cl....51·08	51·10 „

[1] Die Bestimmung des Stickstoffes wurde nach einem Verfahren vorgenommen, welches Prof. Ludwig für die Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn ausgebildet hat und das im hiesigen Laboratorium seit mehr als drei Jahren zu Hunderten von solchen Stickstoffbestimmungen mit Vortheil benützt wurde. Dieses Verfahren ist in einem am 16. April dieses Jahres in der Sitzung der k. k. Gesellschaft der Ärzte in Wien, von Prof. Ludwig gehaltenen Vortrage mitgetheilt worden. Ein Auszug dieses Vortrages ist in den „Wiener Medizinischen Blättern", Jahrgang 1880, pag. 450 veröffentlicht. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass in einem an beiden Enden offenen Rohre verbrannt wird. Die in einem Schiffchen abgewogene Substanz kommt zwischen eine lange Schichte von grobkörnigem

Die gute Ausbeute von Hydroxylamin und die leichte Reindarstellung desselben durch Reduction des Salpetersäureesters mit Zinnchlorür in weingeistiger Lösung lassen diese Methode als eine sehr zweckmässige für die Darstellung des Hydroxylamins erscheinen. Lästig ist nur dabei die Entfernung der grossen Zinnmassen durch Schwefelwasserstoff und das nothwendige gute Auswaschen des Zinnsulfids. Ob man bei der von Bertoni [1] empfohlenen Ausfällung des Zinns durch Bleicarbonat wesentlich einfacher arbeitet und günstigere Resultate erzielt, kann ich nicht entscheiden, denn ich hatte meine Versuche über Hydroxylaminbildung schon abgeschlossen, als mir die betreffende Mittheilung zu Gesicht kam.

V.

Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

Als ich meine Studien über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Salpetersäure und Nitrate beendet hatte, und somit wusste, dass die Salpetersäure in Hydroxylamin und schliesslich, besonders bei Anwendung von Wärme und einem Überschuss des Reductionsmittels, leicht in Ammoniak übergeführt wird, wobei ich niemals das Auftreten einer gasförmigen Stickstoffverbindung, noch freien Stickstoffs beobachtet hatte, [2] schien es mir der Mühe

---

Kupferoxyd und einer oxydirten Kupferdrahtspirale zu liegen. Das der letzteren entsprechende Ende ist durch einen Kork mit Bohrung verschlossen, welcher ein Rohr trägt, das mit kohlensaurem Mangan gefüllt ist. Nahe dem zweiten Ende enthält das Verbrennungsrohr eine frisch reducirte Kupferdrahtspirale, darauf eine oxydirte Kupferdrahtspirale und die Mündung des Rohres steht hier durch einen durchbohrten Kautschukpfropf mit dem zur Aufsammlung des Stickstoffs dienenden Apparate in Verbindung, der im 13. Bd. der Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., pag. 883 beschrieben ist. Die Ausführung der Stickstoffbestimmung bei dieser Anordnung ergibt sich von selbst.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII. pag. 206.

[2] Gay-Lussac gibt an, dass man eine gleichmässige Entwicklung von Stickoxydul erhält, wenn man in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure Salpeterkrystalle einträgt. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorg. Chemie, VI. Aufl., I. Bd., 2. Abth., pag. 448, Ann. Chim. Phys. (3) 23, 229. Dieses abweichende Resultat ist durch die verschiedenen Versuchsbedingungen genugsam erklärt.

werth, zu untersuchen, ob diese Reaction sich zu einer Methode für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure verwenden lasse. Bei näherer Einsicht in die Literatur fand ich, dass schon im Jahre 1859 von E. Pugh [1] diese Reaction zur Bestimmung der Salpetersäure benützt wurde. Er nahm die Reduction der Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 170° C. vor und bestimmte entweder die Menge des verbrauchten Zinnchlorürs oder des entstandenen Ammoniaks. Diese Methode ist, wie es scheint, nicht allgemein bekannt geworden, vielleicht hat dazu ihre umständliche Ausführung Manches beigetragen. In der That, sollte die Methode brauchbar und allgemein anwendbar werden, so musste man die Reduction im zugeschmolzenen Glasrohre vermeiden, und Bedingungen ausmitteln, unter denen die Reduction der Salpetersäure bei Temperaturen erfolgt, welche den Siedepunkt des Wassers nicht überschreiten. Aus den nun folgenden Mittheilungen wird es ersichtlich werden, dass ich im Verlaufe meiner Versuche dahin gelangte, die Bestimmung der Salpetersäure auf dem Wege der Reduction durch Zinnchlorür zu einer leicht ausführbaren Operation zu gestalten. Das Princip der Methode besteht in der Reduction durch überschüssiges Zinnchlorür in salzsaurer Lösung bei der Temperatur des Wasserbades (wobei die Flüssigkeit möglichst concentrirt werden muss) und in der Bestimmung des bei der Reduction gebildeten Ammoniaks, welches durch Destillation mit Alkali ausgetrieben und dann in bekannter Weise durch Titriren mit einer Säure von bestimmter Concentration oder in Form von Ammoniumplatinchlorid, resp. metallischem Platin bestimmt wird; nach dem Vorschlage von Mohr kann man auch das Ammoniak in Salzsäure auffangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertreiben und in dem zurückbleibenden vollkommen trockenen Salmiak das Chlor nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden bestimmen.

Die relativen Verhältnisse, nach denen Salpetersäure, resp. deren Salze, Zinnchlorür und Salzsäure aufeinander wirken, ergeben sich aus den beiden Gleichungen:

I. $KNO_3 + HCl = HNO_3 + KCl$

II. $HNO_3 + 4SnCl_2 + 9ClH = NH_4Cl + 4SnCl_4 + 3H_2O$

[1] Jahresber. f. Chem. 1859, pag. 672.

die man in die eine Gleichung zusammenziehen kann:

$$KNO_3 + 4SnCl_2 + 10HCl = ClK + ClNH_4 + 4SnCl_4 + 3H_2O$$

Auf ein Molekül Salpetersäure, resp. salpetersauren Kaliums werden demnach zur vollständigen Reduction vier Atome Zinn in der Form des Chlorürs und 10 Moleküle Chlorwasserstoff erforderlich; man wird wegen der leichten Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs selbstverständlich von vorneherein daran denken müssen, einen Überschuss desselben anzuwenden; die Erfahrung hat gelehrt, dass ein bedeutender Überschuss von Zinnchlorür erforderlich ist, wenn die Reduction der Salpetersäure leicht und vollständig von statten gehen soll.

Um die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Reduction der Salpetersäure so erfolgt, dass man daraus eine brauchbare Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung ausbilden kann, habe ich mir vor Allem durch oftmaliges Umkrystallisiren vollkommen reines Kaliumnitrat bereitet, ferner aus granulirtem Zinn, das mit destillirtem Wasser gut gewaschen war, in reiner, rauchender Salzsäure unter Zusatz einer Spur von Platinchlorid eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt an Zinn und freier Salzsäure dargestellt; diese Lösung wurde in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe, geschützt vor der ammoniakhaltigen Luft des Laboratoriums aufbewahrt. [1]

Die Versuche stellte ich dann in folgender Weise an. Eine gewogene Menge von trockenem Kaliumnitrat wurde in Wasser gelöst, dieser Lösung hierauf eine gemessene Menge der salzsauren Zinnchlorürlösung zugesetzt, die ganze Flüssigkeit während einer Stunde in gelindem Sieden erhalten, dann eingedampft und mit dem Rückstande die Ammoniakbestimmung ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen, die ich anstellte, erhielt ich stets zu wenig Ammoniak, in vielen derselben statt 100 nur 92—94 Proc.; indem ich aber nacheinander die Mengen des Zinnchlorürs auf eine gegebene Menge Salpeter vergrösserte, die Dauer der Ein-

[1] Die Zinnchlorürlösung war aus 50 Grm. Zinn und 180 Cc. rauchender Salzsäure dargestellt, sie enthielt demnach in jedem Ccm. ungefähr 0·26 Grm. Zinn und etwas mehr als soviel Salzsäure, als zur Überführung in Tetrachlorid nöthig war.

wirkung verlängerte und die Flüssigkeit möglichst stark concentrirte, gelangte ich schliesslich doch zum Ziele, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

I. Versuchsreihe.

Das aus der Salpetersäure gewonnene Ammoniak wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, der Salmiak in Ammoniumplatinchlorid, und dieses durch Glühen in Platin übergeführt.

1. Analyse:

0·5213 Grm. Kaliumnitrat wurden durch 35 CCm. der salzsauren Zinnchlorürlösung reducirt; es wurden erhalten 0·509 Grm. Platin, welche entsprechen 0·5208 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·90 Procent.

2. Analyse:

0·5281 Grm. Kaliumnitrat auf dieselbe Weise wie in 1. behandelt, gaben 0·5153 Grm. Platin, entsprechend 0·5273 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·96 Procent.

3. Analyse:

0·4944 Grm. Kaliumnitrat, wie in 1. behandelt; gaben 0·4800 Grm. Platin, entsprechend 0·4912 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·35 Procent.

4. Analyse:

1·0307 Grm. Kaliumnitrat, durch 70 CC. salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt, gaben 0·9970 Grm. Platin, entsprechend 1·0202 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	98·98 Procent.

II. Versuchsreihe.

Das bei der Reduction entstandene Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertrieben, der zurückbleibende Salmiak in Wasser gelöst, das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt und als Chlorsilber gewogen.

1. Analyse:

0·511 Grm. Kalisalpeter gaben 0·6994 Grm. Chlorsilber und 0·0211 Grm. metallisches Silber, entsprechend 0·5135 Grm. Salpeter.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100·49 Procent.

2. Analyse:

0·6047 Grm. Kalisalpeter gaben 0·8431 Grm. Chlorsilber und 0·0097 Grm. metallisches Silber, entsprechend 0·6031 Grm. Salpeter.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·74 Procent.

III. Versuchsreihe.

Die Ammoniakdämpfe wurden in einer gemessenen Menge von Schwefelsäure, deren Gehalt bekannt war, aufgefangen und durch Zurücktitriren mit Kalilauge die verbrauchte Schwefelsäure bestimmt. Die zu den Versuchen verwendete Schwefelsäure war vorher genau auf ihren Gehalt geprüft worden; zwei gewichtsanalytische Bestimmungen haben ergeben, dass 1 CCm. dieser Schwefelsäure 0·2162 CCm. Normalsäure entspricht. Die zum Zurücktitriren des Säureüberschusses verwendete Kalilauge war so concentrirt, dass 10 CCm. meiner Säure (im Mittel von drei Versuchen) 8·69 CCm. der Lauge neutralisirten, 1 CCm. dieser Lauge entsprach demnach 0·2488 CCm. Normallauge.

1. Analyse:

1·0095 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·69 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0197 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	101·01 Procent.

2. Analyse:

1·016 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·92 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0247 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100.85 Procent.

3. Analyse:

0·5257 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 24·35 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·5318 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	101·16 Procent.

4. Analyse:

0·5336 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 24·69 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·5392 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	101·05 Procent.

5. Analyse:

1·0038 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·1 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0068 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100·29 Procent.

6. Analyse:

0·7533 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 34·67 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·7572 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100·51 Procent.

Die Resultate, welche die Methode liefert, lassen demnach, wie man sieht, in Bezug auf Genauigkeit nicht viel zu wünschen übrig.

Ich will nun noch Einiges über das Detail der Ausführung angeben, welches streng einzuhalten ist, damit man genaue Resultate erziele. Auf je ein Gramm der zu erwartenden Salpetersäure wird eine Auflösung von 16 Grm. granulirten Zinns in 60 Grm. 40procentiger Salzsäure vorbereitet. Die salpetersaure Verbindung wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der Zinnchlorürlösung in einem Kölbchen eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten und sodann der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gespült, in welcher er auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft wird, worauf man die Schale zweckmässig noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade verweilen lässt. Inzwischen ist in dem Ammoniakbestimmungsapparat die erforderliche Menge Lauge ausgekocht worden. Man spült nun den Schaleninhalt zur Lauge in die Retorte und destillirt das Ammoniak ab, wobei man sich zweckmässig der von Rüdorff angegebenen Verbesserung bedient, nämlich des Durchleitens eines Wasserdampfstromes durch die ammoniakhaltige Flüssigkeit. Alles auf die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Ammoniaks Bezügliche ist bekannt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen, die ich im Vorausgegangenen beschrieben habe, lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen:

1. Stickoxydul wird durch Zinnchlorür nicht reducirt.
2. Stickoxyd, sowie Salpetersäure werden durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reducirt. Eine weingeistige Lösung von Salpetersäureäthyläther wird unter Abspaltung von Alkohol glatt zu Hydroxylamin reducirt.

   Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure erfolgt unter Einhaltung gewisser Bedingungen so glatt,

dass man dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwenden kann.

3. Salpetrige Säure wird durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt.
4. Das Stickoxydul zeigt erst bei 100° C. die Dichte, welche die Theorie fordert, bei niedereren Temperaturen kommt ihm eine etwas grössere Dichte zu.
5. Stickoxydul verbrennt mit Wasserstoff im Eudiometer glatt nach der Gleichung

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O,$$

und es kann daher das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmt werden.

Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte.

Von Dr. **J. M. Eder.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Äther vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuschefsche Nerventinctur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe[1]. Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird „indem ein Theil des Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet“[2].

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet[3]. Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

Ein wässeriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämmtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Eisen-

---

1 Macquer, Chem. Wörterbuch. 1790. Bd. 6. p. 548.

2 Gehlen's Jour. Bd. 3. p. 566.

3 Compt. rend. 1861. Bd. 52. p. 94.

chlorid und Oxalsäure zur Construction seines „Photantitupimeters“ benützte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde.[1] Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spectrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction.— Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässerige Lösung von Ferridoxalat zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe.C_2O_4)+2CO_2$$

denn neben Ferroxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831[2], später wurde sie von Suckow[3], Droper[4] und Reynolds[5] weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducirte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. So lange diese Veränderungen nicht genau studirt sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construiren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods[6] versucht worden war.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäre, sowie das Ferridacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferridoxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

---

[1] Etude sur la force chimique dans la lumiere du soleil. 1875. Marchands Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 Cub. Cent. Eisenchloridlösung von 24° B., 20 Cub. Cent. Oxalsäurelösung von 5 Proc. und ungefähr 70 Cub. Cent. Wasser.

[2] Schweigg. Jour. Bd. 62. p. 90.

[3] Über die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1832. p. 27.

[4] Philos. Mag. 1857. Bd. 51. p. 161. Dingler Polytech. Jour. Bd. 146. pg. 29.

[5] Britisch Jour. of Photography. 1861. p. 9.

[6] Kreutzer's Zeitschrift für Photographie. 1860 und 1861.

Das Kalium-Ferridoxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Licht, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete[1]. Im Anschlusse an die von Herrn Valenta und mir gemachte Untersuchung über das Ferridoxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmählig ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle. Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzersetztem Salz, Ferrooxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischen Ferridoxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 = 2\,FeC_2O_4 + 3\,K_2 \cdot C_2O_4 + 2\,CO_2$$

vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferridoxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferridoxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferrooxalat unslöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzteres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reducirt. Das Ferridcitrat und Tartrat

---

[1] Jour. de Pharm. 1838. — Jour. f. pract. Chem. Bd. 16. p. 345.

geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferridtartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferridcitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt[1] und von ihm und Draper[2] die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studirt. Es zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violett, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis F.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalenten Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittelst Silbernitrat[3] quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferridcyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefunden Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molecülen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0·75% Eisen enhielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (respective Eisenchlorür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen bei 17 bis 20°C.

Eisenchlorid + Oxalsäure	100
Ferridoxalat	89
Ammonium-Ferridoxalat	80
Kalium-Ferridoxalat	78

[1] „On the Action of the Solar Spectrum", Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. p. 467.

[2] Philos. Mag. 1845. Bd. 27. p. 435.

[3] Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. Wien. 1880. Jännerheft.

Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridcitrat	15
Eisenchlorid + Citronensäure	19
Eisenchlorid + Weinsäure	25

Daraus ergibt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferridsalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reducirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Oxalsäure und Weinsäure leichter oxydirbar ist, als Citronensäure[1] und durch die Reduction des Ferridsalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Dass das Ferridoxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkalidoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswerth, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferriodoxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlors und Sauerstoffs zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird.

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides,

---

[1] Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumbichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen (Cailletet, Jour. de Pharm. Bd. 33. p. 449. Chem. Centrbl. 1879. p. 14.)

sich in wässeriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der Eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlors zu dem beigemengten organischen Bestandtheil nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator" bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für ein Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes zu binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten, vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisirende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerther Weise zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grössere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und

Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Oxalsäure und auch grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter, als das letztere zersetzt wird. In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Giltigkeit bei Lösungen von 1 bis 5% Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferridcyankalium-Lösung getaucht, und wodurch die „Lichtgrade" in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und

Natrium-Ferridoxalat und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe desshalb dem Natrium-Ferridoxalat zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferridoxalates, weil es sehr schön krystallisirt, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure auzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen.

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.

Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze.

Von Dr. **J. M. Eder** und **E. Valenta.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Das Ferridoxalat, das Ferrooxalat und deren Doppelverbindungen mit den Alkalioxalaten wurden mehrfach untersucht. Die von verschiedenen Chemikern den Salzen beigelegten Formeln differiren aber untereinander und über manche Verhältnisse, welche für die gegenwärtige Verwendung der beiden Salzreihen in der analytischen und technischen Chemie von Belang sind, finden sich in der Literatur keine genügenden Anhaltspunkte vor. Wir nahmen desshalb eine neuerliche Untersuchung der erwähnten Verbindungen in Angriff.

Bei der Analyse der Oxalate wurde das Wasser direct durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Oxalsäure wurde bei jedem Salze durch Titrirung mit Kaliumhypermanganat, sowie gewichtsanalytisch (nach Abscheidung des Eisens mit Schwefelammonium) als Calciumoxalat bestimmt; mitunter wurde zur Controle die Oxalsäure aus der beim Verbrennen entstehenden Kohlensäure berechnet. Das Eisen wurde titrirt, nachdem zuvor die Oxalsäure durch Hypermanganat oxydirt und das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt worden war; ferner wurde das Eisen nach dem Fällen mit Schwefelammonium auch noch als Eisenoxyd gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der Fällung von Ferridoxalaten mit Ammoniak ist das gefällte Eisenoxyd mitunter oxalsäurehältig und es kommt sogar vor, dass Spuren von Eisen sich der Fällung entziehen. Deshalb zogen wir die Ausscheidung mit Schwefelammonium vor.

I. Ferridoxalat.

Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine

grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Die Lösung enthielt auf je 1% metallisches Eisen je 2·25 bis 2·36% C_2O_4. Aus dieser Relation geht hervor, dass im gelösten Oxalat die Verbindung $Fe_2(C_2O_4)_3$ vorkommt. Wir haben also das normale Ferridoxalat vor uns.

Die Lösung des erwähnten Salzes ist mit Alkohol vermischbar und erst ein grosses Übermass von starkem Alkohol bewirkt die Ausscheidung von öligen Tropfen.

Das normale Ferridoxalat ist im Wasser leicht löslich. Es ist also kein „gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver", als welches es Buchholz und Bergmann[1] beschrieben haben; Letztere hatten offenbar ein basisches Oxalat vor sich.

Auch bei vollständigem Lichtausschluss ist die Lösung des Ferridoxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei bis vierstündiges Erhitzen auf 100°C., um ein theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Wir müssen somit der Angabe Döbereiner's[2], „dass eine Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd mehrere Stunden lang einer Wärme von 100°C. ausgesetzt werden kann, ohne dass sie eine Veränderung erleidet," widersprechen. Dagegen hält sich die Lösung beim monatelangen Aufbewahren bei 15—30°C. gänzlich unverändert.

Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferridoxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure als sie schon enthält, geht die Farbe in einer hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferridoxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.

II. Basische Ferridoxalate.

Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist. Dampft man das Gemisch im Wasserbade ein, so erfolgt die Bildung des Niederschlages reichlicher. Wird der syrupartige Rückstand mit ein wenig Wasser gelöst,

[1] Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. 4. pg. 850.

[2] Schweigger's Journ. 1831. Bd. 62. pg. 92. Landgrebe, Ueber das Licht. 1834. pg. 107.

so kann man ihn zum grossen Theile vom Niederschlag trennen. Durch wiederholtes Waschen mit starkem Weingeist wird der Niederschlag gereinigt.

War das Salz aus Eisenchlorid dargestellt, so ist es sehr schwierig, das Eisenchlorid gänzlich daraus zu entfernen; man muss in diesem Falle andauernd mit Alkohol waschen. Ist der Wasch-Alkohol nicht stark genug, so geht die rothbraune Farbe des basischen Oxalates allmälig in ockergelb über, indem es Oxalsäure abgibt.

Das rothbraune basische Ferridoxalat ist ein schweres rothbraunes Pulver, welches einen schönen feuerigen Farbenton besitzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
		a	*b*
Fe	33·83	33·42	34·61
C_2O_4	38·67	38·50	38·07
H_2O	19·47	19·63	19·85

Diese Zahlen beziehen sich auf das bei 100° C. getrocknete Salz. Es kommt der Formel $Fe_2(C_2O_4)_3 . Fe_2(OH)_6 . 4H_2O$ ziemlich nahe. Je nach dem mehr oder weniger lang fortgesetzten Auswaschen ändert sich übrigens die Zusammensetzung des Productes. So z. B. wurden in einem Falle 37·58% Fe gefunden. Es war in diesem Falle das Salz augenscheinlich schon allmälig in ein überbasisches Salz übergegangen, worauf auch schon die eintretende Farbenänderung schliessen lässt.

Überzieht man das rothbraune basische Ferridoxalat mit Wasser, so gibt es an dasselbe Oxalsäure ab und wird gelbbraun unter theilweiser Bildung eines überbasischen Oxalates.

Als letzteres Product beim Kochen von basischem Ferridoxalat mit Wasser bleibt ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches, Salz von einer Zusammensetzung, welche durch die Formel $Fe_2(C_2O_4)_3 . 9Fe_2(OH)_6$ ausgedrückt wird. Es wurde nämlich gefunden

	Berechnet	Gefunden
Fe	48·65	48·35
C_2O_4	11.47	11·11
H_2O	21·11	21·58

Ausser den von uns gefundenen basischen Ferridoxalaten mag es noch eine Anzahl von Zwischengliedern geben, ähnlich wie dies bei Ferridoxychloriden der Fall ist, wobei es jedoch schwer zu entscheiden ist, ob man chemische Individuen oder Gemenge vor sich hat.

III. a. Normales smaragdgrünes Kalium-Ferridoxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6.K_6+6H_2O$.

Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit soviel Kaliumoxalat-Lösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferridoxalat mit Kaliumoxalat. — Mischt man eine kaltgesättigte Eisenvitriollösung mit soviel Kaliumoxalat-Lösung, dass eine klare blutrothe Lösung entsteht und lässt diese Lösung unter geringem Luftzutritte stehen, so scheiden sich schöne Krystalle des Salzes aus; die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert das Entstehen eines basischen Salzes.

Das Kalium-Ferridoxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragdgrüne Krystalle von verschiedenartigem Habitus, bald säulen- oder nadelförmig, bald tafelförmig, welche bei einiger Vorsicht zu einer ansehnlichen Grösse gezogen werden können.[1]

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
		a	*b*	*c*
2Fe	11·39	11·48	11·40	—
$6(C_2O_4)$	53·74	53·58	53·42	—
6K	23·88	23·76	23·90	—
$6H_2O$	10·99	10·88	11·23	10·93

Die aus dieser Zusammensetzung abgeleitete Formel

[1] Über eine Reihe von Oxalaten hat Herr Baron H. Foullon eine grössere krystallographisch-optische Untersuchung in Arbeit; darunter sind auch die Doppelsalze des Ferridoxalates berücksichtigt. Er erhielt Krystalle bis ungefähr 2 Centimeter und darüber.

$Fe_2(C_2O_4)_6.K_6+6H_2O$ stimmt völlig mit der älteren von Bussy,[1] Graham[2] und Rammelsberg[3] überein.

Die Krystalle verwittern an der Luft auch bei Lichtausschluss und verlieren ihre Durchsichtigkeit. Bei 100° C. verlieren die Krystalle das ganze Wasser, ohne sich sonst irgendwie zu zersetzen oder Eisenoxydul zu bilden. Bei ungefähr 230° beginnt sich das Salz zu zersetzen, indem Kohlensäure entweicht.

Die Dichte des Salzes bei 17·5° C. ist 1·4418. Die Dichtebestimmung wurde mittelst Olivenöl vorgenommen.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C.	..... 21·37	Theile Wasser zu seiner Lösung.
8	..... 20·91	
17	..... 14·97	
50	..... 2·76	
65	..... 1·24	
100	..... 0·85	

Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat.

Durch Ferrocyankalium wird das Kalium-Ferridoxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag bildet und Cyanwasserstoff entweicht.

b) Olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_4.K_2+5H_2O$.

Versetzt man eine Lösung des normalen smaragdgrünen Kalium-Ferridoxalat mit Ferridoxalat, oder sättigt man über-

---

[1] Journal für pract. Chemie. 1839. Bd. 16. pg. 395.

[2] Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. 4. pg. 857.

[3] Krystallographische Chemie. 1855. pg. 174. Auch Supplementband zu Gmelin's Handbuch pg. 319.— Murmann und Rotter haben in ihren krystallographisch-optischen Untersuchungen (Sitzbr. d. Akad. d. Wissensch. Wien. 1859. Bd. 24. pg. 174) dem Kalium- und Natrium-Ferridoxalat Formeln zugeschrieben, welche sie wahrscheinlich der erwähnten Abhandlung Rammelsberg's entlehnt haben.

saures Kaliumoxalat mit Ferrihydroxyd oder mischt man eine Kaliumoxalat-Lösung mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine bräunliche Lösung, welche beim raschen Eindampfen eine gummiartige Masse, mit Krystallen von dem vorhin beschriebenen normalen Kalium-Ferridoxalat durchsetzt, bildet. Beim vorsichtigen Verdunsten scheidet sich aber ein neues Salz in olivenbraunen grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus (?) aus. Das Salz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Es ist gar nicht krystallisirt zu erhalten, wenn ein Übermass von Ferridoxalat zugesetzt wurde. Beim Eindampfen spaltet es sich in normales Kalium-Ferridoxalat und Ferridoxalat. Die Krystallisationsfähigkeit scheint an gewisse Temperaturgrenzen gebunden zu sein.

Das lufttrockene Salz besitzt folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
2Fe	17·71	17·75
$4(C_2O_4)$	55·68	55·52
2K	12·37	—
$5H_2O$	14·24	14·40

Diese Zusammensetzung stimmt sehr scharf mit der Formel

$$Fe_2(C_2O_4)_4 . K_2 + 5H_2O.$$

Das Salz unterscheidet sich dadurch von dem sub III. *a)* beschriebenen normalen Satz, dass es 2 Mol. Kaliumoxalat weniger enthält. Dieses Salz repräsentirt eine Gruppe von Ferridoxalat-Doppelsalzen, welche bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt war. Vermuthlich aber ist das Salz *b)* mit jenem Doppelsalz identisch, von welchem Mitscherlich seinerzeit[1] erwähnte, „der Sauerstoff des Eisenoxydes beträgt das Dreifache von dem des Kali's", welches er aber nicht näher beschrieb.

Das smaragdgrüne Kalium-Ferridoxalat steht mit dem olivenbraunen in derselben Beziehung wie das blaue Kalium-Chromidoxalat zum rothen. In dem olivenbraunen Kalium-Ferridoxalat

[1] Poggend. Annal. Bd. XLIII, pag. 126. — Croft versuchte ein ähnliches Salz darzustellen, indem er eine Lösung von Ferrihydroxyd in übersaurem Kaliumoxalat herstellte, aber erhielt beim Abdampfen nicht das gewünschte Salz, sondern ein braunes Gummi (Philos. Magaz. Bd. XXI, pag. 200), was nach dem Obenerwähnten leicht zu erklären ist.

haben wir das, dem rothen Kalium-Chromidoxalat analoge Salz gefunden.

Das olivenbraune Salz gibt an der warmen Luft leicht Wasser ab. Es ist in Wasser leichter löslich als das smaragdgrüne Salz. 1 Theil löst sich bei 21° C. in 1·09 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt.

IV. *a)* Normales smaragdgrünes Natrium-Ferridoxalat. $Fe_3(C_2O_4)_3.Na_6+11H_2O$.

Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist.

Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig sind.

	Berechnet	Gefunden				
		a	*b*	*c*	*d*	*e*
2Fe	11·48	11·50	11·49	11·51	—	—
$6(C_2O_4)$ ..	54·09	53·80	54·04	54·02	54·29	—
6Na..	14·15	—	—	—	—	—
$11H_2O$ ...	20·28	20·95	20·22	19·83	20·14	20·18

Aus diesen Analysen lässt sich durchaus keine andere Formel ableiten, als die obige mit 11 Mol. Wasser. Es ist dies um so bemerkenswerther, als Bussy 12·20% Wasser fand und daraus auf 6 Mol. Wasser schloss, Graham 18·27% fand und desshalb 10 Mol. Krystallwasser annahm und Rammelsberg endlich (die von ihm gefundenen Procente Wasser sind in der uns vorliegenden, oben ausgewiesenen Quelle nicht angegeben) eine Formel mit 9 Mol. Wasser aufstellt.

Unsere Analysen beziehen sich auf Salze, die zu verschiedenen Zeiträumen dargestellt waren und eines derselben hatte Herr Baron Foullon unabhängig von uns dargestellt. Der von uns gefundene Wassergehalt dürfte desshalb der gewöhnliche sein.

Das Natrium-Ferridoxalat verliert bei 100° C. 14·86 % Wasser, das sind 8 Mol., ohne eine anderweitige Zersetzung zu erleiden. Bei ungefähr 200° C. entweicht der Rest des Wassers, zugleich aber zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Kohlensäure, indem es sich bräunt und Eisenoxyd abscheidet.

Die Dichte der Krystalle bei 17·5° C. ist 1·9731.

In Wasser ist es leicht löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C.	.....	3·08
17	.....	1·69
50	.....	1·18
75	.....	0·61
100	.....	0·55

} Theile Wasser zu seiner Lösung.

Die wässerige Lösung des Salzes verhält sich gegen Wärme und Reagentien ganz wie das entsprechende Kaliumsalz.

b) Ein olivenbraunes, an Ferridoxalat reicheres Natriumdoppelsalz, welches dem sub III *b* beschriebenen olivenbraunen Kalium-Ferridoxalat analog zu sein scheint, lässt sich auf eine ähnliche Weise wie dieses darstellen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen, wobei sich leicht das grüne Salz beimengt. Wir konnten es vorläufig in keiner zur Analyse geeigneten Form erhalten.

V. Normales Ammonium-Ferridoxalat.

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8H_2O.$$

Ähnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es krystallisirt in hellgrünen, luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind.

	Berechnet	Gefunden		
		a	*b*	*c*
2Fe.....	12·55 %	13·20	13·28	12·84
$6(C_2O_4)$.....	59·19	59·07	60·31	59·20
Gesammter H	4·47	4·37	4·41	—

Die bei der Verbrennungsanalyse gefundene Gesammtwassermenge (aus NH_4 und H_2O) betrug 39·36 %, was auf unsere Formel mit 8 Mol. H_2O stimmt. Dagegen würde ein Salz mit 6 Mol. Wasser beim Verbrennen 37·89 % geben.

Rammelsberg stellte für das Salz eine Formel mit 6 Mol. Wasser auf. Nach Bussy soll es gar kein Krystallwasser enthalten, was unbedingt unrichtig ist. Nach unseren Analysen krystallisirt es mit 8 Mol. Wasser.

Bei 100° C. verliert das Salz 12·47% Wasser, das sind 6 Mol. Bei 160—170° C. zersetzt es sich unter Bräunung, indem Wasser, Ammoniak und Kohlensäure entweicht und Eisenoxyd entsteht. Das Ammonium-Doppelsalz ist also das sich in der Hitze am leichtesten zersetzende Ferrid-Doppelsalz.

Die Dichte des Salzes bei 17·5° C. ist 1·7785.

1 Theil des Salzes erfordert bei

0° C.	.....	2·34
17	.....	2·10
35	.....	0·92
45	.....	0·82
55	.....	0·56
80	.....	0·47
100	.....	0·29

Theile Wasser zu seiner Lösung.

VI. Ferrooxalat. Dieses Salz ist selbst in feuchtem Zustande licht und luftbeständig. Mit Lösungen von Alkalioxalaten befeuchtet, oxydirt es sich enorm rasch; eine Lösung von Oxalsäure beschleunigt wohl ebenfalls die Oxydation, aber in ausserordentlich geringem Grade. 1 Theil des Salzes löst sich in ungefähr 5000 Theilen Wasser von 15° C.

Es ist schon lange bekannt, dass eine Lösung von Ferridoxalat ein gutes Lösungsmittel für Ferroxalat ist. Nach unseren Bestimmungen löst sich 1 Theil Ferrooxalat bei 15° C. schon in 29 Theilen einer 14 percentigen Ferridoxalat-Lösung. Die Menge des gelösten Ferroooxalates neben dem Ferridoxalat wurde nach jener Methode, welche der Eine von uns in den Sitzungsberichten der Akademie veröffentlicht hatte, bestimmt.[1]

Um gute Krystalle von Ferrooxalat zu erhalten, ist es am besten, eine ziemlich concentrirte Lösung von Ferridoxalat oder ein Gemisch von gleichen Mol. Eisenchlorid und Ammoniumoxalat bei sehr schwachem Lichtzutritt und ruhigem Stehen der allmä-

[1] Sitzb. der k. Akademie der Wissensch. Wien. 1880. Bd. 81. Jännerheft.

ligen Reduction durch mehrere Monate zu überlassen. Weil sich in diesem Falle das entstehende Ferrooxalat in dem überschüssigen Ferridoxalat löst und durch die schwache Lichtwirkung langsam ausscheidet, so erhält man das Salz in ziemlich grossen Krystallen. Gemenge von Eisenchlorid und Oxalsäure geben im Lichte ebenfalls Ferrooxalat, aber in Form von kleinen Körnern.

Mit den Oxalaten der Alkalien bildet das Ferrooxalat folgende lösliche Doppelsalze:

VII. Kalium-Ferrooxalat. $Fe(C_2O_4)_2 . K_2 + H_2O$.

Bildet sich beim Digeriren von Ferrooxalat mit einer Kaliumoxalat-Lösung oder beim Vermischen von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder sonstigen Ferrosalzen mit überschüssigem Kaliumoxalat; die Lösung des Salzes ist tief roth.

Zur Darstellung des Salzes wird Ferroxalat mit einer Kaliumoxalatlösung im Kohlensäurestrom gekocht und die filtrirte Lösung (unter möglichst vollständigem Ausschluss von Luft) allmälig erkalten gelassen Häufig scheidet sich zuerst eine dichte, harte, gelbe, krystallinische Kruste des Doppelsalzes ab, welche nicht ganz rein, sondern meistens mit Ferrooxalat verunreinigt ist. Nach dem Abgiessen der Lösung und ruhigem Stehen scheidet sich das reine Doppelsalz in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von goldgelber Farbe ab. Das krystallisirte Salz muss rasch zwischen Papier abgepresst werden, da es sich sonst oxydirt. Getrocknet ist es merkwürdigerweise ziemlich luftbeständig und oxydirt sich fast gar nicht, während es in feuchtem Zustande begierig Sauerstoff aufnimmt.

Souchay und Lenssen, welche das Doppelsalz zuerst darstellten[1], fällten die Lösung desselben mit Alkohol als Öltropfen, welche zu einer Krystallmasse erstarren. Da die durch Kochen von Ferrooxalat mit Kaliumoxalat hergestellte Lösung neben dem Doppelsalz immer noch überschüssiges Kaliumoxalat enthält, so resultirt hiebei häufig ein unreines Product, indem auch das Kaliumoxalat durch Alkohol gefällt wird.

---

[1] Annal. Chem. und Pharm. 1857. Bd. 105. pg. 255.

Die Analyse unseres Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden: Aus wässeriger Lösung krystallisirt		Gefunden: Mit Alkohol gefällt
		a	*b*	*c*
Fe	17·36	16·97	—	16·32
$2(C_2O_4)$...	53·61	53·86	53·68	54·86
2K	23·84	3·76	—	—
H_2O	5·48	5·65	—	6·12

Die sub *a* und *b* angeführten analytischen Befunde beziehen sich auf das reine krystallisirte Doppelsalz, jene sub *c* auf das oben erwähnte mit Alkokol gefällte Salz, welches augenscheinlich Kaliumoxalat enthielt. Souchay und Lenssen fanden 2 Mol. Krystallwasser, wir nur 1 Mol.

Beim Übergiessen mit Wasser spaltet sich das Salz partiell. Es scheidet sich eine grosse Menge Ferrooxalat unlöslich aus, während ein Theil des Doppelsalzes neben dem abgespaltenen Kaliumoxalat in Lösung bleibt. Das Doppelsalz löst sich nur in kaliumoxalathältigem Wasser ohne Zersetzung auf. Je verdünnter die Lösung des Kalium-Ferrooxalates ist, desto leichter spaltet es sich, beziehungsweise desto mehr Kaliumoxalat muss man zusetzen, um eine völlige Lösung zu erzielen.

Verdünnt man eine durch längeres Kochen von Kaliumoxalat mit Ferroxalat hergestellte Lösung des Doppelsalzes nach dem Erkalten und Filtriren mit dem 2fachen Volumen Wasser, so wird allmälig beim ruhigen Stehen körniges Ferrooxalat ausgeschieden.

Dadurch, dass das Kalium-Ferrooxalat nur dann ganz unzersetzt in Lösung bleibt, wenn überschüssiges Kaliumoxalat vorhanden ist, erklärt sich folgende Thatsache. Mischt man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer, zur Bildung des Doppelsalzes gerade hinreichenden, Menge von Kaliumoxalat, so bildet sich ein beträchtlicher Niederschlag von Ferrooxalat. Bei erhöhter Temperatur genügt eine kleinere Menge von Kaliumoxalat das Salz in völliger Lösung zu erhalten, als bei niedriger Temperatur.

Das Ferrooxalat löst sich in kalter Kaliumoxalat-Lösung langsam und in geringer Menge, in der Hitze aber rasch und reichlich, lässt jedoch beim Erkalten wieder einen Theil des Ferrooxalates fallen. Weitere Details zeigt folgende Tabelle.

Eine 1%tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 0·13% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·12% Ferrooxalat.
Eine 20%tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 6·72% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 4·90% Ferrooxalat.
Eine 40%tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 12·62% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 9·37% Ferrooxalat.

In der 40%tigen Kaliumoxalatlösung ist nach dem Erkalten ungefähr 1 Theil Kalium-Ferrooxalat in 4 Theilen Wasser gelöst.

Eine Lösung von saurem Kaliumoxalat vermag viel weniger Ferrooxalat zu lösen, als das neutrale Salz.

Aus einer wässerigen Lösung des Kalium-Ferrooxalates wird durch Mineralsäuren oder stärkere organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, das Ferrooxalat theilweise ausgefällt, was sich aus dessen geringen Löslichkeit in Kaliumbioxalat-Lösung erklärt.

Borax fällt die Lösung des Kalium-Ferrooxalates nicht, wohl aber wird durch Natriumphosphat oder Alkalicarbonate das Eisen gefällt.

Die Lösung des Doppelsalzes oxydirt sich an der Luft rasch und scheidet, wenn sie nicht sauer war, ein Gemenge von oxalsäurehaltigem Ferrihydroxyd (basischem Ferridoxalat?) aus; sie färbt sich dabei grün und enthält Kalium-Ferridoxalat.

Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates wurde schon früher berichtet.[2]

VIII. Ammonium-Ferrooxalat. $Fe(C_2O_4)_2 \cdot (NH_4)_2 + 3H_2O$.

Beim Kochen von Ammoniumoxalat mit Ferrooxalat im Kohlensäurestrom bildet sich eine dunkelrothe Lösung, welche beim Erkalten zuerst Ammoniumoxalat, dann ein gelbes Salzgemenge, welches variable Mengen von Ferrooxalat enthält, ausscheidet. Schliesslich scheiden sich goldgelbe, glänzende kleine Krystalle

---

[1] Annal. Pharm. Bd. 105. p. 255.
[2] Sitzb. d. Acad. d. Wissensch. Wien. 1880. Bd. LXXXI, Jännerheft.

aus, welche das reine Doppelsalz sind, aber nur in kleiner Menge erhalten werden und mit der Pincette ausgelesen werden müssen.

	Berechnet	Gefunden
Fe	17·39%	16·88
$2C_2O_4$	54·66	55·61
$2NH_4$	11·18	—
$3H_2O$	16·77	16·33

Bei dieser Analyse ist der Eisengehalt etwas niedrig, der Oxalsäuregehalt zu hoch gefunden worden, weil wahrscheinlich unserem Salze noch etwas Ammoniumoxalat beigemengt war.

Dieses neue Doppelsalz ist dem Kaliumsalz ganz analog. Es verhält sich auch dem letzteren ähnlich und ist in feuchtem Zustande noch leichter veränderlich.

Das Ammoniumoxalat vermag in der Hitze ungefähr so viel Ferrooxalat aufzulösen, als das Kaliumoxalat und enthält noch nach dem Erkalten ziemlich viel in Lösung. Dies zeigt folgende kleine Tabelle:

Eine 1%tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 0·19% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·14% Ferrooxalat.

Eine 20%tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 7·30% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 4·90% Ferrooxalat.

Eine 30%tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 11·93%;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 3·52% Ferrooxalat.

Das krystallisirte Ammonium-Ferrooxalat spaltet sich beim Übergiessen mit Wasser partiell in Ammoniumoxalat und unlösliches Ferrooxalat. Es verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich wie das Kaliumsalz. Durch Ammoniumphosphat wird aber die Lösung nicht gefällt.

IX. Natrium-Ferrooxalat.

In einer heissen Lösung von Natriumoxalat löst sich Ferrooxalat mit goldgelber Farbe auf, indem sich offenbar ein dem

entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalz ähnliches Doppelsalz bildet. Das Natriumoxalat besitzt aber ein geringeres Lösungsvermögen für Ferrooxalat. Beim Erkalten scheidet sich viel Natriumoxalat aus und zwar immerfort in solcher Weise, dass es bis jetzt nicht möglich war, ein gut krystallisirendes Doppelsalz zu erhalten.

Über das Lösungsvermögen einer Natriumoxalat-Lösung für Ferrooxalat gibt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Eine 1%tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 0·16% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·13% Ferrooxalat.

Eine 5%tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 0·88% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 0·52%.

Eine 10%tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 2·18%;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 0·89% Ferrooxalat.

Die geringe Löslichkeit des Natriumoxalates in Wasser setzt einer weiteren Steigerung der Concentration Grenzen.

Über das Verhalten der hier beschriebenen Eisenoxalate und deren Doppelsalze verweisen wir auf die Abhandlung: „Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischen Ferridoxalate im Lichte."

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.

Über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins.

(II. Fortsetzung.)

Von Karl **Zulkowsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

In den Schlussbemerkungen meiner letzten Abhandlung über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins[1] habe ich eine weitere Untersuchung derselben in Aussicht gestellt. Dieselbe wurde im Laufe dieses Jahres allerdings unternommen, konnte jedoch nicht bis zu dem gewünschten Ende geführt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, obwohl sie ein definitives Urtheil über die Entstehung, Constitution etc. aller Corallinbestandtheile noch nicht zulassen, sind immerhin interessant genug und ich erlaube mir schon jetzt dieselben bekannt zu geben, ohne erst das Ende der später vorzunehmenden Arbeiten abzuwarten.

Einwirkung des Ammoniaks auf Aurin und Methylaurin.

Dale und Schorlemmer haben bekanntlich zuerst Aurin in Rosanilin durch Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak umgewandelt und hiedurch den directen Nachweis geliefert, dass Beide (wie schon vermuthet wurde) in den engsten genetischen Beziehungen zu einander stehen.[2]

Nachdem die Untersuchung des Aurins in dieser Richtung als abgeschlossen zu betrachten ist; so habe ich diese blos des Vergleiches halber unternommen, um auf etwaige Unterschiede bei der Umwandlung des Methylaurins aufmerksam zu werden.

Es wurde zu diesem Behufe Aurin mit alkoholischem Ammoniak bei 120—180° C in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei niederer Temperatur ging die Umwandlung äusserst träge, so

---

[1] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissenschr. LXXX. Bd., ferner Liebig's Annalen 202. Bd. p. 211.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 10. Bd. 1016.

dass schliesslich die höchste Temperatur, d. i. 180° C., angewendet werden musste, um die Reaction zu Ende zu führen.

Die erhaltene rothgelbe Lösung wurde eingedampft, wobei sie eine intensive Fuchsinfarbe annahm. Es blieb schliesslich ein messingglänzender Extract zurück, der sich in Salzsäure mit braungelber Farbe löste und nach dem Eindampfen wieder eine Substanz von metallischem Aussehen ergab. Diese Letztere löste sich in Wasser und in Weingeist mit der bekannten Farbe der Rosanilinsalze und zeigte überhaupt alle Reactionen derselben.

Ein mit diesem Präparate vorgenommener Färbeversuch ergab, dass das aus Aurin erzeugte Pararosanilin ein äusserst prächtiges aber helleres Fuchsinroth hervorbringe.

Der erhaltene Farbenton stimmt mit demjenigen überein, welchen man mit sogenanntem „gelbstichigen" Fuchsin erzielen kann.

Ich war auf das Verhalten des aus Corallin abgeschiedenen Methylaurins gegen alkoholisches Ammoniak sehr gespannt, weil die chemischen Reactionen dieses Körpers mit denen des Aurins bisher so wenig Übereinstimmung zeigten.

Diese Unterschiede schienen mir so beträchtlich zu sein, dass ich zu zweifeln anfing, ob dieser Corallinbestandtheil die wirklich homologe Verbindnng des Aurins sei.[1]

Dieser Zweifel ist umsomehr berechtiget, als die Entstehung dieser Substanz noch völlig in Dunkel gehüllt ist und einem Kresolgehalt des Phenols nicht zugeschrieben werden kann, nachdem ich mit eigens bereiteten Mischungen von Phenol und Kresol weder Methylaurin noch sonst irgend welchen kristallinischen Körper erhalten konnte.

Wenn man Methylaurin mit alkoholischem Ammoniak in der früher geschilderten Weise behandelt, so erweisen sich Temperaturen von 120—150° C. ebenfalls nicht ausreichend, wohl aber 180° C., bei welcher jedoch die Umsetzung merklich leichter als bei Aurin erfolgt.

Der Abdampfrückstand der resultirenden bräunlichgelben Flüssigkeit verhielt sich genau so wie der aus Aurin erhaltene.

---

[1] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd. ferner Liebig's Annalen 202. Bd., p. 201.

Die salzsaure Verbindung der Farbbase löste sich in Wasser und Weingeist mit der charakteristischen Fuchsinfarbe und ergab überhaupt die Reactionen der Rosanilinsalze.

Ein mit diesem Farbstoff durchgeführter Färbeversuch zeigte indess, dass ersterer ein Roth mit violettem Stich hervorbringt genau wie das im Handel als „blaustichiges" Fuchsin bezeichnete Product.

Einwirkung von heissem Wasser auf oxydirtes Aurin.

Ich habe in der letzten Abhandlung dargethan, dass dieser Körper durch Oxydation des Aurins gebildet werde. Weingeistige Lösungen von Aurin nehmen bei längerem Stehen Sauerstoff auf und es scheidet sich bei fractionirter Krystallisation diese Substanz in Form schöner violetter oder auch blauer Nadeln ab.

Grosse Massen solcher Flüssigkeiten, die ich in letzterer Zeit der Krystallisation überliess, schieden einen eigenthümlich krystallisirten Körper ab, den ich seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten nach weder für Aurin noch für oxydirtes Aurin halten konnte. Ich wäre geneigt gewesen, diesen Körper als eine neue Verbindung anzusehen, wenn die Analysen eine bessere Übereinstimmung gezeigt hätten.

Ich habe diesen Körper am Schlusse meiner letzten Publication[1] als einen solchen bezeichnet, welcher eine tiefblaue Flächenfarbe besitzt, mit Eisessig eine prachtvoll krystallisirte carminrothe Verbindung liefert und durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliches Leukaurin übergeht. Das Räthselhafte seines Auftretens und seines eigenthümlichen Verhaltens, welches bald an gewöhnliches bald an oxydirtes Aurin gemahnte, hat sich durch das Verhalten des oxydirten Aurins gegen heisses Wasser aufgeklärt.

Zu diesem Behufe wurde oxydirtes Aurin in Form schöner blauvioletter Krystallnadeln mit heissem Wasser zusammengebracht und dasselbe rasch aufgekocht.

Ich gewahrte hiebei eine der merkwürdigsten Umwandlungen. Die Krystalle werden theilweise zu einer tief goldgelben Flüssigkeit gelöst, während der Rückstand eine hellrothe Farbe

[1] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd. ferner Liebig's Annalen 202. Bd., p. 212.

annimmt und sich als ein Haufwerk anders gearteter Krystalle darstellt. Wird die Flüssigkeit rasch abfiltrirt, so schiessen aus derselben lange bräunliche oder mattrothe Krystallnadeln in geringer Menge an. Wird der Rückstand noch einmal ausgekocht, so färbt sich das Wasser nochmals, aber schon merklich weniger, und wenn derselbe auf dem Filter mit kochend heissem Wasser gewaschen wird, so tritt sehr bald ein Moment ein, wo das Filtrat fast ungefärbt abfliesst.

Genau dasselbe Verhalten zeigt auch das künstlich bereitete oxydirte Aurin.

Der ausgekochte Rückstand, welcher im getrockneten Zustande dem Carmin gleicht, erwies sich völlig wasserfrei und die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

			Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$
C	78·62	78·67	78·62
H	4·87	4·86	4·83

Der aus künstlich dargestellten oxydirtem Aurin erhaltene Rückstand enthielt:

C	78·31
H	4·77

Die Analysen, aber auch die chemischen Eigenschaften ergaben, dass derselbe Aurin in reinstem Zustande sei. Die aus dem heissen Filtrate während des Abkühlens entstandenen Krystalle scheinen Gemische zweier Individuen zu sein, von denen das eine dem gewöhnlichen und das andere oxydirtem Aurin ähnlich ist. Eine Trennung der eventuell verschiedenartigen Individuen konnte bei der geringen Menge nicht versucht werden.

Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, die keine Deutung zulassen und welche thatsächlich für ein Gemenge sprechen würden. Auffallend ist aber nur, dass bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung, von denen das eine *(b)* aus künstlich oxydirtem Aurin erhalten wurde, dieselben Zahlen resultirten.

Die Analyse ergab nämlich:

	a	*b*
C	72·15	72·37
H	4·70	4·67

Wenn man die stark gelb gefärbte Mutterlauge dieser Krystalle eindampft, so hinterlässt dieselbe einen so unbedeutenden Rückstand, dass die oben angeführten Körper die einzigen greifbaren Substanzen der Zersetzung darstellen.

Ich habe gleich nach Constatirung dieser Thatsache das fragliche und früher erwähnte Präparat der Behandlung mit heissem Wasser unterworfen und ich konnte dieselben Erscheinungen wahrnehmen; mit dem einzigen Unterschiede, dass die erhaltene Lösung weniger intensiv gefärbt war, ein Beweis, dass dieser Körper aus nur theilweise oxydirtem Aurin bestand.

Auf diese Weise ist es mir möglich geworden, Aurin von höchster Reinheit aus einem nicht unbedeutenden Vorrath dieses Präparates darzustellen.

Dadurch sind mir auch mehrere Erscheinungen aus früherer Zeit klar geworden.

Wenn man Aurin behufs seiner Reinigung mehrere Male umkrystallisirt, so fällt der neue Anschuss bei langsamer und zu häufig wiederholter Krystallisation immer dunkler aus, die Flächenfarbe wird immer blauer, der Kohlenstoffgehalt merklich geringer, so dass schliesslich weder das Aussehen noch die Zusammensetzung mit den Voraussetzungen stimmen wollen.

Die Aurinkrystalle sind in diesem Falle mit einer gewissen Menge des oxydirten Productes überzogen und maskiren deren wahre Natur. Dieser geringer werdende Kohlenstoffgehalt war auch die Ursache, warum ich an die Existenz eines Aurins $C_{18}H_{12}O_3$ glaubte.

Die durch heisses Wasser bewirkte Zersetzung des oxydirten Aurins ist durch die Untersuchung dieser zwei Zersetzungsproducte keineswegs klar, da deren Sauerstoffgehalt kleiner ist, als in der ursprünglichen Substanz.

In welcher Form der fehlende Sauerstoff bei der Zersetzung austritt, konnte vorderhand nicht ermittelt werden.

Einwirkung von Cyankalium auf Methylaurin.

Gräbe und Caro haben das aus Fuchsin durch Diazotirung erhaltene Methylaurin in eine Cyanverbindung übergeführt, welche in farblosen Krystallen auftrat, deren Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{17}NO_3$ entsprach und demnach als eine Hydrocyan-

verbindung aufgefasst werden muss.[1] Ich habe auf dieselbe Weise aus Aurin Hydrocyan-Aurin in schönen tafelförmigen, farblosen Krystallen erhalten. Nachdem das aus Corallin abgeschiedene Methylaurin in ganz anderer Gestalt als das von Gräbe und Caro erhaltene auftritt,[2] so suchte ich dasselbe auf gleiche Art in eine Cyanverbindung zu überführen. Zu diesem Behufe wurde eine alkalische Lösung von Methylaurin mit Cyankalium versetzt und so lange stehen gelassen bis eine Entfärbung erfolgte. Diese Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich in einen Klumpen zusammenballte und dessen weingeistige Lösung auf keine Weise einen krystallisirten Körper, sondern blos harzige Massen abschied.

Aus diesem Grunde wurde jede weitere Untersuchung dieses Umsetzungsproductes eingestellt. Daraus folgt, dass das Methylaurin des Corallins gegen Cyanwasserstoff ein anderes Verhalten zeigt als Aurin oder selbst als das aus Fuchsin dargestellte isomere Product.

Einwirkung von Luftsauerstoff auf Aurin, oxydirtes Aurin und Methylaurin.

Das Auftreten des oxydirten Aurins bei der Trennung der Corallinbestandtheile durch fractionirte Krystallisation, ferner die Nachbildung dieses Körpers durch Oxydation des Aurins mit mangansaurem Kali[3] brachte mich auf die Idee, das Verhalten obgenannter Verbindungen gegen Luftsauerstoff genau zu untersuchen.

Weil mir die Darstellung des oxydirten Aurins durch Anwendung eines kräftig oxydirenden Agens gelang, so habe ich die Entstehung dieses Körpers durch eine bei den Krystallisationsversuchen stattfindende Aufnahme von Luftsauerstoff erklärt. Diese Annahme bedurfte jedoch noch der Bestätigung und ich habe desshalb alkalische Lösungen obiger drei Verbindungen mit Luft in entsprechend eingerichteten Absorbtionsbüretten zusammen-

---

[1] Liebig's Annalen, 179. Bd., pag. 200.

[2] Man vergleiche die Beschreibungen von Gräbe und Caro, dann von mir in Liebig's Annalen 179. und 194. Bd.

[3] Liebig's Annalen 202. Bd., pag. 192.

gebracht und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken lassen.

Weingeistige Lösungen schienen mir weniger geeignet zu sein, weil der Alkohol als oxydirbare Substanz möglicherweise zu Täuschungen führen konnte.

Diese Versuche ergaben die interessante Thatsache, dass Aurin in alkalischer Lösung der Luft den ganzen Sauerstoff in einigen Stunden zu entziehen vermag. Schütteln bewirkt keine raschere Bindung; ich fand es daher angemessen, die Gasbüretten in eine horizontale Lage zu bringen, um eine grössere Berührungsfläche hervorzubringen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sich hiebei das bekannte Oxydationsproduct $C_{19}H_{16}O_6$ bildet. Zu meiner Überraschung bleibt die Oxydation bei der Bildung dieser Verbindung nicht stehen, denn alkalische Lösungen derselben nehmen fast noch rascher den Luftsauerstoff auf.

Alkalische Lösungen des Methylaurins entziehen der Luft ebenfalls den ganzen Sauerstoff, doch scheint die Aufnahme etwas träger zu erfolgen.

Es ist als Product der Oxydation nur eine Substanz namhaft gemacht worden und doch muss es nach Obigem mehrere geben, nämlich die, welche aus oxydirtem Aurin und Methylaurin entstehen.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, dass die verhältnissmässig grosse Menge von harzigen Producten, welche bei der Krystallisation der Aurine am Schlusse auftreten, solche Oxydationsproducte sind.

Ihr Vorkommen war mir immer unbegreiflich, nachdem ich den harzigen Theil des Corallins ohnehin durch Natriumdisulfit abschied.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über die Bestandtheile des Corallins etc.)[1] angegeben, dass durch die Behandlung des Corallins mit Natriumdisulfit die Trennung in einen harzigen Theil (Corallin-Phtalin) und in ein Gemenge von krystallisirbaren Stoffen gelingt. Durch weitere Trennung des zweiten Antheils

[1] Sitzber. der k. Akad. der Wissensch. LXXVII. Bd. II. Abth. 1878. Liebig's Annalen 194. Bd., p. 230.

mittelst fractionirter Krystallisation konnte ich in Wirklichkeit blos 60% krystallinischer Stoffe gewinnen, der Rest bestand aus einem grünen metallglänzenden, aber harzartigen Körper, dessen Eigenschaften in vieler Beziehung an Aurin erinnern.

Ich gedenke diese Rückstände etwas eingehender zu untersuchen.

Ich habe mich im Laufe dieses Jahres auch mit der Untersuchung derjenigen Körper beschäftigt, welche durch Einwirkung des Broms auf die krystallisirbaren Corallinbestandtheile entstehen. Ich stiess bei diesen Arbeiten auf unerwartete Schwierigkeiten; insofern als der hiebei stattfindende Vorgang ein sehr complicirter ist.

Mit vieler Mühe gelang es mir, die Existenz einiger Verbindungen zu constatiren. Die ganze Arbeit trat schliesslich in eine neue Phase durch die gemachte Entdeckung, dass die Bromderivate mit Alkalien prächtig krystallisirte Verbindungen liefern.

Bevor diese Salze nicht untersucht sind, möchte ich mit dieser Arbeit nicht vor die Öffentlichkeit treten.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, Herrn Josef Reiss für seine eifrige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeiten meinen besten Dank zu sagen.

Laboratorium für chemische Technologie an der
k. k. techn. Hochschule in Brünn.

Methode zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd.

Von **Ed. Donath,**
k. k. Adjunct der Lehrkanzel für Chemie und Probirkunde an der Bergakademie in Leoben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Bekanntlich wird in den meisten Fällen die Thonerde neben Eisenoxyd nicht direct bestimmt, sondern aus der Gesammtmenge der beiden Oxyde und der Menge des auf irgend eine Art massanalytisch bestimmten Eisenoxydes ermittelt. Die Titrirmethoden des Eisens sind zwar im Allgemeinen genau; es kann jedoch diese indirecte Bestimmung der Thonerde dann mit einer grösseren Ungenauigkeit behaftet sein, wenn die Fehler bei der Bestimmung der Gesammtmenge und der Menge des Eisenoxyds sich summiren. Dass dennoch nur selten eine factische Trennung und Bestimmung der Thonerde erfolgt, liegt in den Schwierigkeiten, mit denen eine solche verknüpft ist. Denn genaue Resultate liefert nur die Schmelzung der beiden Oxyde im Silbertiegel mit Ätzkali und Ausziehen des löslichen Aluminates mit Wasser. Allein die Anwendung eines Silbertiegels ist, wie auch Rose in seinem bekannten Werke betreffenden Ortes [1] bemerkt, immer unangenehm; zudem geht dabei zuletzt beim Waschen mit kochendem Wasser das Eisenoxyd gern durchs Filter.

In Folgendem beschreibe ich eine Methode, welche gestattet, die Thonerde direct neben Eisenoxyd, jedoch nicht letzteres gleichzeitig, zu bestimmen und deren Anwendung sich hauptsächlich dann empfiehlt, wenn man eine Controle der indirecten Bestimmung haben will.

Bekanntlich besitzt das Aluminium nicht das Vermögen Cyan oder gepaarte Cyanverbindungen zu bilden, während diese Fähigkeit in hohem Grade dem Eisen zukömmt. Fügt man zu

[1] 6. Auflage, Seite 105.

einer das Eisen als Oxydul enthaltenden Lösung Cyankalium im Überschuss hinzu, so löst sich der anfangs gebildete, braungelbe Niederschlag unter Bildung von Ferrocyankalium vollständig wieder auf, besonders leicht beim Erwärmen und gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Ätzkali.[1] Auch Thonerde wird von einem Überschuss von Cyankalium genau so wie von Ätzkali gelöst, ohne dass jedoch eine ähnliche Umsetzung derselben erfolgt und zersetzt man das Cyankalium durch blossen Zusatz von Essigsäure oder irgend einer Mineralsäure, so lässt sich die Thonerde durch ihre gewöhnlichen Fällungsmittel, wie z. B. Ammoncarbonat vollständig wieder abscheiden. Auf dieses Verhalten ist die Methode zur directen Bestimmung der Thonerde basirt, deren Ausführung im Folgenden beschrieben ist.

Die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Lösung wird eventuell auf ein kleineres Volum, ungefähr 100 CC. eingedampft, oder man nimmt zweckmässiger einen entsprechenden aliquoten Theil der Lösung. Nun wird die freie Säure durch Zusatz von Ammoniak grösstentheils abgestumpft, so dass nur noch eine ganz geringe Menge derselben vorhanden ist. Anderseits erhitzt man in einem geräumigen Becherglase eine mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von überschüssigem Cyankalium (15—20 Grm. auf 0·1—0·3 Grm. Eisenoxyd) bis fast zum Kochen; das Volumen der Cyankaliumlösung soll mindestens doppelt so gross sein, als das der Eisenoxyd- und Thonerdelösung. Zu dieser hat man inzwischen unter Umrühren so lange von einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, bis dieselbe durch vollständige Reduction des Eisenoxydes zu Eisenoxydul ganz farblos geworden ist. Sie wird nun ganz langsam (unter schliesslichem Nachspülen) in die heisse Cyankaliumlösung eingegossen und diese durch ungefähr eine Minute noch erwärmt. Die entstandene Lösung soll eine gelbe, etwas ins Grünliche gehende, aber keine braunliche Färbung besitzen; sie wird durch sofortiges Einstellen in kaltes Wasser möglichst rasch und vollständigst abgekühlt. Man setzt sodann Essigsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt und schliesslich sofort Ammoncarbonat bis zur alkalischen Reaction. Der entstandene Niederschlag von

[1] Siehe auch Fresenius, Journal für prakt. Chemie. 74. Bd., S. 252.

Thonerde wird vollständig absitzen gelassen, sodann aber unverweilt abfiltrirt und mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen. Die so erhaltene Thonerde ist dann fast völlig weiss, wenn in der ursprünglichen Lösung relativ wenig Eisen vorhanden war; bei grossem und überwiegendem Eisengehalt ist sie aus später anzuführenden Gründen meistens schmutzig gelbgrünlich gefärbt.

Ist der Niederschlag rein weiss, so kann er sofort geglüht und gewogen werden; im entgegengesetzten Falle digerirt man sofort Filter mit Niederschlag mit heisser verdünnter Salzsäure (1 : 4), wodurch die Thonerde gelöst wird, während die die Färbung bedingenden Eisencyanide, dabei in einen berlinerblauartigen Körper übergehend, ungelöst bleiben. Nach einigem Absitzen filtrirt man die Lösung ab und bestimmt in derselben die Thonerde mit Ammoniak in bekannter Weise.

Zur Beurtheilung der Verwendbarkeit dieser Methode mögen folgende Belegresultate dienen:

30 CC. einer Alaunlösung gaben, mit Ammoniak entsprechend gefällt, 0·1200 Grm. Thonerde, mit Ammoncarbonat (in der Kälte) 0·1196 Grm.

Mit dieser Lösung und einer Eisenchloridlösung, die in 25 CC. 0·1420 Gr. Fe_2O_3 enthielt, wurden Mischungen hergestellt, enthaltend:

1. 0·0800 Grm. Al_2O_3 und 0·1420 Grm. Fe_2O_3.
2. 0·0800 „ „ „ „ „ „
3. 0·1200 „ „ „ „ „ „
4. 0·1600 „ „ „ „ „ „
5. 0·1200 „ „ „ 0·2840 „ „
6. 0·1200 „ „ „ 0·4260 „ „
7. 0·1200 „ „ „ „ „ „

Dieselben lieferten nach der beschriebenen Methode:

1. 0·0814 Grm. Al_2O_3.
2. 0·0816 „ „
3. 0·1222 „ „
4. 0·1612 „ „
5. 0·1255 „ „
6. 0·1253 „ „
7. 0·1280 „ „

Die Niederschläge 1 bis inclusive 4 waren weiss, nach dem Glühen kaum bemerkbar gelblich gefärbt; die anderen waren schmutzig und nach dem Glühen stark gelblich gefärbt. Bei drei weiteren Versuchen mit Mischungen, enthaltend 0·1200 Grm. Al_2O_3 und 0·2840 Grm. Fe_2O_3, wurden die mit Ammoncarbonat erhaltenen Niederschläge nach dem Auswaschen sofort, wie angeführt, mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt und in der abfiltrirten Lösung die Thonerde mit Ammoniak bestimmt.

Erhalten wurden:

1. 0·1210 Grm. Al_2O_3
2. 0·1208 „ „
3. 0·1190 „ „

Es ist ersichtlich, dass, wie bereits angeführt, bei grösserem Eisengehalte der Lösung auch die Resultate der Thonerdebestimmung zu hoch ausfallen; es rührt dieses gewiss von der grossen Veränderlichkeit des vorhandenen Ferrocyanammoniums her, welches bekanntlich beim Abdampfen der Lösung ja auch beim längeren Stehen derselben an der Luft sich unter Abscheidung von Eisencyaniden zu zersetzen beginnt; desshalb ist die vorgeschriebene Schnelligkeit der Ausführung nothwendig. Bei geringeren Eisengehalten und genauester Befolgung der angegebenen Massregeln gibt die Methode jedoch hinreichend genaue Resultate, so dass sie sich sowohl zur Bestimmung der Thonerde an und für sich als zur Controle der indirecten Bestimmung eignet.

Trennung des Silbers, insbesonders von Blei.

Von **Ed. Donath,**
k. k. Adjunct der Lehrkanzel für Chemie und Probirkunde an der Bergakademie in Leoben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Die Bestimmung des Silbers neben anderen Metallen ist fast immer sehr genau und bequem, nur bei Anwesenheit von Blei bietet dieselbe einige Schwierigkeiten. Bei der Fällung als Chlorsilber muss die Mitfällung von Chlorblei durch bekannte Mittel möglichst vermieden werden, die Abscheidung des Bleies als Bleisulfat ist bei einigermassen grösseren Silbermengen wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfates überhaupt nicht ausführbar und selbst bei geringeren Silbermengen ist dieselbe, wie in allen Fällen, wo wie hier kein Zusatz von Alkohol erfolgen darf, nicht genau.

Folgendes Verfahren gestattet eine sehr bequeme und scharfe Trennung des Silbers vom Blei. Versetzt man eine ammoniakalische Silberlösung mit (völlig reinem) Glycerin und erhitzt zum Kochen, so bleibt dieselbe ganz unverändert; nach Zusatz von Kali oder Natronlauge aber scheidet sich bei weiterem Erwärmen alles Silber als feines graues Pulver aus, mitunter, insbesonders bei grösseren Silbermengen sich an die Gefässwände spiegelnd anlegend. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Wenn man eine Lösung, die ein Milligramm Silber enthält, nach dem Zusatz von Ammoniak, Glycerin und Kalilauge auf 60 CC. verdünnt und dann zum Kochen erhitzt, so ist noch ganz deutlich die Ausscheidung von Silber wahrzunehmen, welches abfiltrirt und gewogen werden kann. Versetzt man aber eine Silberlösung, die in dem gleichen Volum von 60 CC. ebenfalls ein Milligramm Silber enthält, mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, so ist zwar noch ein deutliches Opalisiren der Flüssigkeit zu bemerken, allein es gelingt selbst bei längerem Digeriren in der Wärme schwer oder gar nicht, eine völlige Ausscheidung des Chlorsilbers und Klärung der Flüssigkeit zu bewirken.

Versetzt man eine Bleilösung mit Glycerin und Ammoniak, so löst sich der entstehende Niederschlag beim Erwärmen, wenn auch schwierig, auf; bei Zusatz von Kali oder Natronlauge aber erfolgt selbstverständlich schon in der Kälte vollständige Lösung, welche beim Kochen ganz unverändert bleibt. Da nun aber aus ammoniakalisch-kalischer Lösung Silber durch Glycerin beim Erwärmen vollständig ausgeschieden wird, so ist damit eine genaue und bequeme Trennung des Silbers vom Blei ermöglicht. Zur Ausführung derselben versetzt man die (fast immer salpetersaure) Lösung der beiden Metalle in einem Becherglase oder zweckmässiger in einem geräumigen Porzellantiegel mit 4—5 CC. reinen Glycerins, sodann mit einem Überschuss von Ammoniak und 10—15 CC. concentrirter Kali- oder Natronlauge; hiebei erfolgt jedenfalls vollständig klare Lösung. Man erhitzt nun zum Kochen und erhält 3—5 Minuten bei dieser Temperatur, wobei man häufig mit dem Glasstabe umrührt, um namentlich bei grösseren Mengen Silbers das zu feste Anlegen desselben an die Gefässwände zu verhindern. Die Flüssigkeit wird nun vollständig abkühlen gelassen, das ausgeschiedene Silber abfiltrirt, zuerst mit kochendem Wasser, dann mit heisser verdünnter Essigsäure und schliesslich wieder mit kochendem Wasser gewaschen; es muss nach dem Glühen ganz hellweiss sein. Das Waschen mit heisser verdünnter Essigsäure ist erforderlich, um geringe Mengen von Blei, die bei der beim Waschen erfolgenden Verdünnung der Lösung durch Absorption von Kohlensäure herausfallen können, in Lösung zu bringen. In dem farblosen Filtrat wird nach der Neutralisirung desselben durch Essigsäure, das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Schwefelblei gefällt und in bekannter Weise bestimmt.

Diese Trennung des Silbers vom Blei ist desshalb noch anwendbarer, weil sie auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Wismuth ausgeführt werden kann, indem deren Oxyde ebenfalls in glyceriniger Kali- oder Natronlauge löslich sind. Die Ausführung der Trennung ist ganz gleich der vorher beschriebenen.

Schliesslich seien hier noch einige Versuchsresultate als Belege angeführt.

10 CC. einer Silbernitratlösung gaben Chlorsilber:

I. 0·0906 und II. 0·0904 Grm. entsprechend 0·0681 Grm. Silber.

25 CC. einer Bleiacetatlösung gaben 1·4975 Grm. PbS.

Mischungen von 1. 10 CC. Silber- und 25 CC. Bleilösung,
2. 30 „ „ „ „ „ „
3. 1 „ „ „ „ „ „
4. 0·2 „ „ „ „ „ „

gaben nach beschriebener Methode:

1. 0·0685 Grm. Silber
2. 0·2068 „ „
3. 0·0069 „ „
4. 0·0018 „ „

und

1. 1·4982 Grm. PbS.
2. 1·4960 „ „
3. 1·4965 „ „
4. nicht bestimmt.

Über eine feste Verbindung von Bor mit Wasserstoff.

Von **B. Reinitzer,**
k. k. Assistenten an der deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. W. F. Gintl.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Berzelius hebt unter den Eigenschaften des amorphen Bors als besonders bemerkenswerth hervor, dass dasselbe im frisch bereiteten Zustande in nicht unbeträchtlicher Menge in Wasser löslich sei. Nachdem er die Darstellung dieses Elementes aus Borsäure und Borfluorkalium beschrieben hat, fährt er fort: „Das Bor wird auf diese Weise in Gestalt eines dunkelbräunlichen, etwas ins Grüne ziehenden Pulvers erhalten. Beim Auswaschen zeigt es gewöhnlich die Erscheinung, dass, nachdem die erste Flüssigkeit, welche nach den verschiedenen Operationsweisen entweder borsaures Kali oder Fluorkalium enthält, abgeschieden ist, die hierauf durchgehende Flüssigkeit sich zu färben anfängt, so dass endlich, wenn alles Salz weg ist, eine dunkelgelbe Auflösung durchs Filtrum geht. Diess ist eine Auflösung von Bor in Wasser. Man kann sie verhindern, wenn das Auswaschen mit einer verdünnten Salmiakauflösung und zuletzt zur Wegschaffung des Salmiaks mit Alkohol geschieht. Die Auflösung des Bors ist gelb, mit einem Stich ins Grüne. Wird sie mit Salmiakauflösung vermischt, so trübt sie sich und nach einer Weile fällt das Bor zu Boden. Wird sie zur Trockene verdampft, so hinterlässt sie das Bor als einen durchscheinenden, gelblichgrünen Überzug, der bei vollkommenem Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt, und zu einem gröblichen, dem des ungelösten Theiles des Bors vollkommen gleichenden Pulver zerfällt. Durch Erhitzen im luftleeren Raume oder in nicht Sauerstoff enthaltenden Gasarten verliert das Bor diese Art von Auflöslichkeit im Wasser. Diese Löslichkeit eines nicht gasförmigen und nicht flüchtigen Grundstoffes in Wasser ist bis jetzt eine dem Bor nur allein angehörige

Eigenschaft. Sie scheint auszuweisen, dass auch das Bor verschiedene allotropische Zustände hat, von denen einer entsteht, wenn sich das mit überschüssigem Kalium reducirte Bor mit einer Portion von diesem Überschuss verbindet, welche sich davon auf nassem Wege durch Oxydation auf Kosten des Wassers wieder abscheidet, und der andere eintritt, wenn man Bor für sich der Glühhitze aussetzt".

Berzelius führt im weiteren Verlaufe seiner Beschreibung des Bors und seiner Verbindungen noch zwei weitere Eigenschaften an, welche seine Ansicht, dass das amorphe Bor in zwei allotropen Modificationen existire, zu bestätigen scheinen. Frisch dargestelltes, noch nicht erhitztes Bor zeigt eine geringere Dichte als concentrirte Schwefelsäure und schwimmt daher auf und in derselben. Wird das Bor aber in einer indifferenten Atmosphäre zum Weissglühen erhitzt, so wird es so compakt, dass es in concentrirter Schwefelsäure untersinkt.

Nicht geglühtes amorphes Bor entzündet sich in einer Chloratmosphäre von selbst und verbrennt zu Borchlorid. Das geglühte Bor hat die Selbstentzündlichkeit verloren. Neuere Autoren scheinen der Ansicht zu sein, dass diese Verschiedenheit der Eigenschaften nur auf eine Ungleichheit der Dichte, auf eine Verschiedenheit des Grades der Vertheilung zurückzuführen sei, welche dadurch zu Stande kommt, dass das frisch dargestellte, hochgradig fein vertheilte Bor beim Erhitzen auf Weissgluth eine beginnende Sinterung erfährt, wodurch es compakter und gegen Reagentien widerstandsfähiger wird als vorher. Diese Erklärung verdient wegen ihrer Einfachheit den Vorzug vor der Berzelius-schen; es ist indessen noch eine dritte Art der Auffassung dieser Verhältnisse möglich, welche mir ebensoviel Wahrscheinlichkeit für sich zu haben scheint wie die zweite. Es ist nämlich, wie schon Berzelius bemerkt, anzunehmen, dass bei der Reduction der Borsäure durch Kalium das im Entstehungszustande auftretende Bor wenigstens theilweise mit dem im Überschuss vorhandenen Kalium zu Borkalium sich vereinigt und dass das letztere beim Zusammenbringen der Reactionsmasse mit Wasser oder verdünnter Salzsäure sich zersetzt unter Bildung von Kaliumhydroxyd einerseits und einem festen Borwasserstoff andererseits.

$$B_xK_y + y\,(H_2O) = B_xH_y + y\,(KOH).$$

Wenn man sich daran erinnert, dass die festen Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens unter ganz gleichen Verhältnissen entstehen, so wird man zugeben, dass diese Reaction viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass das frisch bereitete amorphe Bor seine geringe Dichte so wie seine hohe Reactionsfähigkeit zum grossen Theil einer Beimengung von einem festen Borwasserstoff verdankt, und es erschien mir weiterhin sehr wahrscheinlich, dass auch die von Berzelius besonders hervorgehobene Löslichkei des amorphen Bors in Wasser sich auf den festen Borwasserstoff bezieht. Falls sich diese letztere Vermuthung bestätigte, so war damit zugleich der Weg zur Trennung von dem bei derselben Reaction auftretenden amorphen Bor gefunden.

Ich versuchte nun zunächst Borkalium darzustellen durch Reduction von Borsäure mit Kalium. Durch zweimalige Krystallisation gereinigtes Borsäurehydrat wurde durch Einschmelzen und Glühen in Platingefässen in völlig farbloses, glasartiges Bortrioxyd verwandelt, dieses grob gepulvert und mit etwa der gleichen Gewichtsmenge von blankem, in platte Stücke geschnittenem Kalium gemengt, in einen geräumigen Tiegel aus Bessemerstahl eingetragen und das Gemenge mit einer Decke von geglühtem Kochsalz bedeckt. Nach dem Auflegen des Deckels wurde der Tiegel über einem grossen Ringbrenner nach und nach erhitzt, bis die Reaction eintrat. Mit der Steigerung der Temperatur muss man sehr vorsichtig sein, da die Reaction momentan eintritt, und bei zu hoher Temperatur so heftig wird, dass der Tiegelinhalt übersteigt. Nach völligem Erkalten wurde die grünschwarze schlackige Reactionsmasse losgearbeitet, und in kleinen Portionen in eine grössere Menge von kaltem, mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser eingetragen. Unter heftiger Wasserstoffentwickelung zerfällt die Schmelze unter Abscheidung eines grünlich schwarzbraunen Pulvers. Die Reaction der Flüssigkeit wurde während der Auflösung sauer erhalten. Der feste Rückstand wurde wiederholt durch Decantation und Filtration gewaschen. Sowie die Salze weggewaschen sind, beginnt sich das Filtrat zu färben. Man sieht indessen sofort, dass man es hiebei mit jenem eigenthümlichen, zwischen Auflösung und mechanischer Vertheilung stehenden Zustand zu thun hat, den bekanntlich viele Körper

unter denselben Verhältnissen zeigen.[1] Im auffallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit schmutzig, dunkelgrün opalisirend. Im durchfallenden Lichte erscheint sie klar, braungelb. Selbst durch das Miskroskop lassen sich keine aufgeschwemmten festen Theilchen in ihr erkennen. Das Waschen kann tagelang fortgesetzt werden, ohne das man es dahin bringt, die Flüssigkeit klar durchlaufen zu sehen. Die Filtrate zeigen indessen ein nicht ganz gleiches Verhalten. Sie wurden in mehreren Partien getrennt aufgefangen. Die zuerst aufgesammelten waren viel intensiver gefärbt und zeigten auch nach längerem Stehen nur Spuren eines Absatzes. Beim nochmaligen Filtriren veränderten sie ihre Beschaffenheit nicht und hinterliessen auf dem Filter nahezu nichts. Die späteren Partien ergaben schon nach 24stündigem Stehen eine deutliche, wenn auch schwache Absatzbildung. Die Hauptmasse des Bors war am Filter verblieben. Die ersten Filtrate wurden nun auf dem Wasserbade concentrirt, und eine concentrirte Chlorcalciumlösung hinzugegossen. Nach wenigen Minuten wurde die Flüssigkeit farblos, während sich ein zarter, schleimiger, grünlichbrauner Niederschlag absonderte. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, zunächst über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dann im Kohlensäurestrom bei 110° C. getrocknet.

In derselben Weise wurde nun auch die zweite Parite der Filtrate verarbeitet, mit dem Unterschiede, dass das Trocknen bei 110° im Luftstrome stattfand. Ebenso wurde das feinste Pulver des am Filter verbliebenen Bors behandelt. Die drei Proben unterschieden sich schon äusserlich. Die aus dem ersten Filtrate gewonnene war ein grünschwarzes Pulver, das unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation zeigte. Die aus den späteren Filtraten gewonnene Partie erschien olivengrüngrau. Unter dem Mikroskop zeigten sich Einmengungen von perlmutterglänzenden Schuppen. Die am Filter verbliebene Hauptmasse des Bors endlich (dritte Partie) stellte ein grünlichbraunes Pulver dar, das nach dem Trocknen unter dem Mikroskop dieselben schuppigen Einmengungen zeigte wie die zweite Partie. Diese Schuppen sind, wie

[1] Schwefel, wenn er durch Zersetzung wässeriger Lösungen von schwefeliger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht, oder Titansäurehydrat.

später gezeigt werden wird, krystallisirte Borsäure, entstanden durch Oxydation der Substanz während des Trocknens. Es wurde nun zum Behufe des Nachweises einer festen Borwasserstoffverbindung zunächst etwas von der dritten Partie, die zwar voraussichtlich am wenigsten von der gesuchten Verbindung enthielt, von welcher mir aber am meisten zur Verfügung stand, in die Kugel eines aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre verfertigten Kölbchens gebracht, und das Ende der Glasröhre hierauf in eine feine Spitze ausgezogen. Die Kugel des Kölbchens wurde nun erwärmt und der Ausströmmungsöffnung eine Flamme genähert. Bei einem gewissen Grade der Erwärmung trat plötzlich Erglühen des Inhaltes ein, und aus der Öffnung des Röhrchens traten Gase aus, die sich entzündeten und mit grüngesäumter Flamme auch dann noch einige Secunden weiterbrannten, als die Flamme entfernt wurde. Dieser Versuch wurde mehrmals stets mit demselben Erfolg wiederholt. Es enthält also jedenfalls selbst das ausgewaschene amorphe Bor eine beträchtliche Quantität einer Borwasserstoffverbindung, und es war kaum daran zu zweifeln, dass die Waschwässer die Hauptmasse davon enthielten. Da von beiden Partien nur geringe Mengen vorhanden waren, so wurde die Nachweisung mit der quantitativen Bestimmung verbunden. Die in Platinschiffchen befindlichen Proben wurden in einem für Elementaranalysen vorgerichteten, mit Kupferoxyd beschickten Rohre im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt. Die Erscheinung war hier ebenso deutlich wie bei dem qualitativen Versuche. Die Substanz erglühte an dem stärker erwärmten Ende des Schiffchens, ohne dass letzteres schon glühend geworden wäre, und dieses schwache Erglühen pflanzte sich ziemlich rasch gegen das andere Ende fort. Gleichzeitig erhob sich über dem in Zersetzung begriffenen Theile eine grüngesäumte Flamme, die sich so rasch vergrösserte, dass sie den ganzen Querschnitt des Rohres erfüllte und ebenso wie das Erglühen fortschritt. In demselben Momente zeigte sich auch in dem vorgelegten Chlorcalciumrohre der thauartige Beschlag von dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser. Nachdem das Erglühen und die Flammenerscheinung ihr Ende erreicht hatten, wurde Sauerstoff eingeleitet und das Bor stärker erhitzt. Nun erst beginnt das Bor unter Verbreitung eines blendend weissen Lichtes, aber ohne Flamme, zu verbrennen, wobei das Platin durch das

weissglühende Bor stark angegriffen wird. Der grössere Theil desselben bleibt dabei unverbrannt, da er durch gebildetes B_2O_3 eingehüllt wird. Durch Wägung des vorgelegten Chlorcalciumrohrs wurde nun die Menge des gebildeten Wassers bestimmt.

I. Partie, aus den ersten, wiederholt filtrirten Waschwässern durch $CaCl_2$ gefällt, mit Alkohol gewaschen, bei 110° C. im CO_2 Strom bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0·0743 Grm. Substanz liefern 0·0179 Grm. H_2O
$=24·09\ \%\ H_2O=2·67\ \%\ H.$

II. Partie, aus den späteren Waschwässern ebenso gewonnen wie I. aber bei 110° C. im Luftstrom getrocknet.

0·0899 Grm. Substanz liefern 0·0190 Grm. H_2O
$=22·24\ \%\ H_2O=2·35\ \%\ H.$

III. Partie, bestehend aus dem feinsten Theil des am Filter gebliebenen Bors bei 110° C. im Luftstrom getrocknet.

0·2663 Grm. Substanz liefern 0·0397 Grm. H_2O
$=14·91\ \%\ H_2O=1·65\ \%\ H.$

Diese Resultate bestätigen zunächst die Richtigkeit der Vermuthung, dass die sogenannte Löslichkeit des Bors im Wasser sich eigentlich auf einen festen Borwasserstoff bezieht. Sie zeigen aber auch weiter, dass man es selbst in der ersten Partie mit keiner reinen Verbindung, mit keinem Individuum zu thun hat. Versucht man nämlich eine Formelberechnung, so erhält man

$$B_{8·84}H_{2·67}\ \text{oder}\ B_{3·32}H.$$

Nach dem Resultate der Analyse der zweiten Partie ist diess auch nicht zu erwarten, denn es ist aus derselben ersichtlich, dass je länger man wäscht, desto mehr von amorphem Bor mit dem Borwasserstoff durch das Filter geht. Da nun offenbar eine scharfe Grenze zwischen den beiden Stadien nicht besteht, so ist auch an eine exacte Trennung auf diesem Wege nicht zu denken. Man könnte der Ansicht sein, dass eine Reindarstellung der Borwasserstoffverbindung mit Rücksicht auf den Umstand möglich wäre, dass aus den Filtraten nach längerem Stehen das amorphe Bor sich absetzt, so dass also durch genügend langes Stehen und wiederholtes Filtriren der Waschwässer endlich eine vollständige

Trennung möglich wäre. Es zeigt sich indessen, dass auch nach dieser Richtung keine Grenze existirt und dass die Absatzbildung, wenn sie auch immer schwächer wird, doch so lange fortdauert als die Flüssigkeit überhaupt noch gefärbt ist. Die Ursache dieser Erscheinung kann entweder die sein, dass auch die Borwasserstoffverbindung nicht in dem Zustande einer eigentlichen Lösung sich befindet und daher nach sehr langem (wochenlangem) Stehen sich doch absetzt, oder die Verbindung befindet sich wirklich in einem der Lösung verwandten Zustand, wird aber allmälig unter Wasserbildung und Borabscheidung oxydirt. Für den ersten Fall spricht der Umstand, dass die einmal trocken gewordene Verbindung von Wasser nicht mehr gelöst wird. Für die letztere Annahme spricht die von mir gemachte Beobachtung, dass selbst amorphes Bor, wenn es nur genügend fein vertheilt ist, schon beim Liegen an der Luft zu Borsäure oxydirt wird. Fein vertheiltes, vollkommen ausgewaschenes Bor, welches, zwischen zusammengefaltetem Filtrirpapier liegend, längere Zeit (8—10 Tage) der Luft ausgesetzt war, zeigte sich unter dem Mikroskope durchsetzt von schuppigen, perlmutterglänzenden Kryställchen, von denen es frisch bereitet nichts enthalten hatte.

Einige Filter, auf denen sich die Reste von sehr fein vertheiltem Bor, das durch viele Tage hindurch ununterbrochen gewaschen worden war, befanden, waren im zusammengefalteten Zustande ein Jahr lang aufgehoben worden. Nach dieser Zeit war beinahe die ganze innere Papierfläche, die früher grünlichbraungrau und matt erschien, mit einer stark flimmernden Schichte überzogen. Unter der Loupe löste sie sich in ein Aggregat dicht aneinanderliegender, perlmutterartig glänzender Krystallschuppen auf. Als ich ein solches Filter mit heissem Wasser extrahirte, verschwanden die Schuppen sofort und in der Flüssigkeit erhielt ich die unzweideutigsten Borsäurereactionen. Diese Verhältnisse machen es sehr wahrscheinlich, dass die in den Waschwässern befindliche Borwasserstoffverbindung einer langsamen Oxydation unter Borabscheidung unterliegt, welche Oxydation wahrscheinlich auch während des Trocknens ihren weiteren Verlauf nimmt, wenn dasselbe nicht in einer indifferenten Atmosphäre vorgenommen wird. Erwähnenswerth ist, dass die an der Borwasserstoffverbindung reichste Partie eine so eminente Oxydationsfähigkeit

zeigt, dass sie von concentrirter Salpetersäure unter Flammenerscheinung oxydirt wird. Aus dem Angeführten geht hervor, dass man durch Anwendung erhöhter Vorsichtsmassregeln auf dem beschriebenen Wege wohl zu wasserstoffreicheren Verbindungen wird gelangen können, dass aber dieses Resultat von keinem besonderen Werthe sein kann, da man zu Folge der Unvollkommenheit der Methode nicht entscheiden kann, ob man es bloss mit einer einzigen Verbindung, oder mit einem Gemenge einer solchen mit amorphem Bor, oder endlich mit einem Gemenge mehrerer Borwasserstoffverbindungen zu thun hat. Ein weiterer Fortschritt in dieser Frage dürfte erst dann möglich sein, wenn der gasförmige Borwasserstoff genau bekannt sein wird, und man diesen in derselben Weise wie den Phosphorwasserstoff oder Arsenwasserstoff zur Darstellung der festen Verbindung wird benützen können.

Zur Stellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. October 1880.)

In verhältnissmässig kurzer Zeit ist eine Reihe von Derivaten des Pyridins und Chinolins bekannt geworden und gleichzeitig haben zahlreiche Arbeiten die Hypothese über die Constitution der zwei genannten Basen, die W. Körner mit selten glücklicher Voraussicht vor mehr denn 10 Jahren aussprach, bestätigt.

Nach dieser ist die Lagerung der Körper der Pyridin- und Chinolinreihe ganz analog jener der aromatischen Substanzen und speciell das Pyridin ist als Benzol, das Chinolin als Naphtalin aufzufassen, in denen je eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

In weiterer Ableitung dieser Anschauung wären für das Pyridin gerade so viel Monosubstitutionsproducte zu erwarten, wie disubstituirte Benzole nach der Kekule'schen Benzoltheorie etc., und in der That sind heute, der Koerner'schen Theorie entsprechend, wenigstens schon die drei Monocarbonsäuren des Pyridins [1] mit Sicherheit bekannt.

Auch sonst ist die Zahl der constatirten Isomeriefälle gewachsen und es erscheint wohl nicht überflüssig, zu untersuchen, in wie weit unsere heutigen Kenntnisse schon hinreichen, die Ortsverschiedenheit der Substitutionsproducte genannter zwei Reihen zu präcisiren.

Die nahe Verwandtschaft zwischen den Benzolabkömmlingen und den Derivaten der Pyridinreihe legt es nahe, die bei jenen bekannten Regelmässigkeiten auch auf diese anzuwenden.

---

[1] Picolinsäure von Weidel, Nicotinsäure von Huber, Weidel und Laiblin, γ Pyridincarbonsäure von Skraup.

Mit wenig Ausnahmen gilt bei ersteren das Gesetz, dass Schmelz- und Siedepunkte am niedrigsten bei den Derivaten der Orthoreihe liegen, höher bei jenen der Metareihe und am höchsten bei den Paraverbindungen sind.

Nur bei den Pyridincarbonsäuren sind alle drei Isomeriefälle bekannt, am nächsten stehen diesen unstreitig die Amidobenzoesäuren, ein Vergleich der sechs Säuren lehrt nun:

Der Schmelzpunkt ist bei den

Amidobenzoesäuren:

1. 2.	1. 3.	1. 4.
145° [1]	174° [1]	186° [1]

Pyridincarbonsäuren:

Picolinsäure	Nicotinsäure	γ Pyridincarbons
134.5—136	229.5—230	309.5

Nimmt man also für die Picolinsäure die Orthostellung an, (N=1) und für die anderen zwei isomeren Säuren, wie angeführt, die Meta- und Parastellung, steigen dann nicht nur überhaupt die Schmelzpunkte von der Ortho- bis zur Parareihe, sondern es ergibt sich dann auch die Übereinstimmung, dass die Differenzen in den Schmelzpunkten zwischen den Ortho- und den Metaderivaten grösser ist als die zwischen letzteren und den Paraverbindungen. Im Allgemeinen sind Paraverbindungen die beständigsten, unbeständiger die Meta- und Orthoderivate, und so zerfällt auch die Anthranilsäure (1, 2) weit leichter als die anderen Amidobenzoesäuren; auch bei den Pyridincarbonsäuren zerfällt die Picolinsäure [2] weit leichter in Pyridin und Kohlensäure als die Nicotinsäure und diese wieder leichter als die γ Säure, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnet. Es liegt nahe in den Pyridincarbonsäuren dem Stickstoff einen bestimmten Einfluss auf die Carboxylgruppen zuzuschreiben, derart, dass die demselben zunächststehende weit leichter vom Molekül sich abtrennt, als die weiter entfernte. Damit steht im

[1] Widumann. Ann. Chem. 193, 230.

[2] Die kleine Menge reiner Picolinsäure, die mir zur Verfügung stand, verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Weidel.

Einklange, dass beim Erhitzen der Polycarbonsäuren des Pyridins der Abbau im genannten Sinne stets, nie im entgegengesetzten beobachtet wurde.

Ferner bietet sich eine Analogie in den Pyrrolcarbonsäuren, von denen wieder die synthetische,[1] die zweifellos die Orthostellung besitzt, abermals diejenige ist, die am leichtesten in Pyrrol und Kohlensäure zerfällt. Die zwei bisher mit Sicherheit bekannten Picoline[2] von Weidel[3] entsprächen bei obiger Annahme gleichfalls dem erwähnten Siedepunktgesetz; das die Picolinsäure liefernde α Picolin siedet nämlich bei 133·9°, das β Picolin durch dessen Oxydation Nicotinsäure entsteht, um etwa 7° höher, das ist bei 140·1°, ersteres wäre demnach das Ortho-, das zweite als Metapicolin anzusprechen.

Das hier vermuthungsweise Ausgesprochene dürfte an Wahrscheinlichkeit durch Folgendes wesentlich gewinnen.

Bis vor ganz kurzer Zeit galt die unter dem Namen Cinchomeronsäure bekannte Dicarbonsäure des Pyridins als in der Stellung N 1, COOH 2, COOH 3, befindlich. H. Weidel und M. v. Schmidt[4] theilten nämlich mit, dass sie durch Oxydation der Chinolsäure entstehe, die nichts anderes als ein Mononitrobioxychinolin ist und H. Weidel und J. Herzig[5] hielten um so mehr obige Lagerungsformel für gesichert, als sie die entgegenstehende Behauptung von Hoogewerff und van Dorp,[6] die Oxydation von Chinolin liefere eine ganz andere Dicarbonsäure, für irrthümlich erklärten. S. Hoogewerff und van Dorp[7] halten nun an der Verschiedenheit der Cinchomeronsäure und ihrer Dicarbonsäure, die sie mit dem nicht ganz glücklich gewählten Namen Chinolinsäure belegen, fest, und ich bin in der Lage, ihnen beistimmen zu müssen.

---

[1] G. Ciamician. Monatshefte 1, 624.

[2] Das dritte Picolin dürfte darstellbar sein durch trockene Destillation des Kalksalzes der Methylpyridindicarbonsäure, die Hoogewerff und van Dorp durch Oxydation des Lepidins (Ber. f. 1880, 1640) erhielten. Ich möchte mir dahin gerichtete Versuche vorbehalten.

[3] Wiener Akad. Ber. 1879, Mai-Heft.

[4] Wiener Akad. Ber. 1879, Mai-Heft.

[5] Wiener Akad. Ber. 1879, November-Heft.

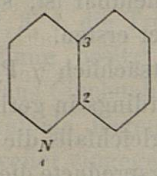
[6] Ber. 1879, 748.

[7] Ann. Chem. 204, 117.

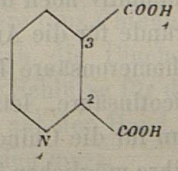
Ich erhielt dieselbe Säure mit kaum abweichenden Eigenschaften durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Chinolin, wie es nach meinem Verfahren [1] aus Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure erhalten wird. Die ausführliche Beschreibung dieser Säure dürfte seitens der Herren H. Hoogewerff und Dorp wohl bald zu gewärtigen sein, und unterlasse ich diesbezügliche Angaben für heute aus diesem und dem weiteren Grunde, als es mir hauptsächlich darum zu thun war, Anhaltspunkte für den Zusammenhang der Chinoline verschiedener Provenienz zu erhalten. Nachdem nun sowohl Steinkohlentheerchinolin als jenes aus Cinchonin und das synthetische ein und dieselbe Pyridindicarbonsäure liefern, ist an ihrer Identität nicht mehr zu zweifeln.

Die Chinolinsäure entsteht nun in so glatter Weise aus dem Chinolin,[2] dessen Structur nach den Synthesen von Baeyer,[3] Königs[4] und mir,[5] ausser Zweifel steht, dass sie trotz der entgegenstehenden Weidel'schen Angabe unstreitig die 1, 2, 3 Stellung besitzt.

Chinolin



Chinolinsäure



Ihre Carboxylgruppen sind ferner zweifellos dem Stickstoff gegenüber unsymmetrisch angeordnet, jede einzelne derselben muss also einer anderen Monocarbonsäure entsprechen.

Für eine solche Dicarbonsäure sind nun drei Combinationen der drei Monocarbonsäuren möglich:

---

[1] Diese Monatshefte 1, 316.

[2] Die von mir erzielten Ausbeuten sind nahezu doppelt so gross, als die von Hoogewerff und van Dorp beschriebenen.

[3] Ber. f. 1879, 460 und 1320.

[4] Ebenda 1879, 453.

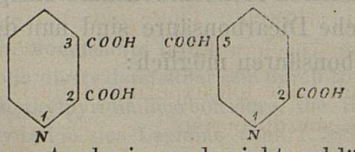
[5] Diese Monatshefte 1, 316.

Carboxylgruppen angeordnet entsprechend der:
Nicotinsäure und Picolinsäure
Nicotinsäure und γ Pyridincarbonsäure
Picolinsäure und γ Pyridincarbonsäure.

Wie Hoogewerff und van Dorp[1] an der freien Säure schon beobachteten, liefert die Chinolinsäure beim Erhitzen auf etwa 150 — 160° Nicotinsäure, es ist demnach die dritte Combination ausgeschlossen. Dieser Zerfall geht nach meiner Erfahrung noch glatter beim Erhitzen des krystallwasserfreien sauren Kalisalzes im Ölbade auf etwa 240 — 250° bis zur Beendigung der Gasentwicklung vor sich. Ein anderes saures Kalisalz, das entstand, indem das saure Barytsalz in sehr verdünnter Lösung mit Ätzkali neutralisirt, dann mit Schwefelsäure der Baryt ausgefüllt wurde, dessen eventuelle Verschiedenheit von dem ersten bisher aber noch unentschieden ist, liefert, in gleicher Art behandelt, ebenfalls Nicotinsäure und nicht eine andere, und zwar wie ich hoffte, Picolinsäure. Auf anderen Wegen eine zweite Monocarbonsäure zu gewinnen, wollte mir bisher gleichfalls nicht gelingen.

Obzwar demnach die Wahl zwischen der ersten und zweiten Combination definitiv noch nicht entscheidbar ist, sprechen doch gewichtige Gründe für die Annahme der ersten.

Die Cinchomeronsäure liefert thatsächlich γ Pyridincarbonsäure und Nicotinsäure, letztere allerdings in geringer Menge,[2] nimmt man nun für die Chinolinsäure gleichfalls die Combination 2 an, wonach ihre möglichen Zersetzungsproducte dieselben wären wie bei der Cinchomeronsäure, dann müsste letzterer die Stellung 1, 2, 5 zukommen,[3] da die Chinolinsäure unstreitig nach 1, 2, 3 constituirt ist:



und es wäre ohne Analogie und nicht erklärbar, dass zwei Gruppen in gleichem Abstande vom Stickstoffe nur untereinander

[1] Ann. Chem. 204, 117.
[2] Hoogewerff und van Dorp. Ann. Chem. 204, 117.
[3] Der Tricarbonsäure aus Cinchoninsäure dann 1, 2, 3, 5.

verschieden angeordnet, so ungleiches Verhalten zeigen würden, dass einmal die eine die weitaus beständigere sei, das andere Mal gerade die andere, und dies noch dazu bei so divergenten Temperaturen, da die Cinchomeronsäure erst bei rund 250° vorwiegend das der Nicotinsäure angehörige Carboxyl verliert, das der γ Säure entsprechende dann noch bei viel höheren Temperaturgraden behält, während bei obiger Annahme die Chinolinsäure bei etwa 150° gerade die entgegengesetzten Carboxyle verlieren, respective festhalten sollte.

Aus diesem Grunde erscheint nur die erst angeführte Anordnung für die Chinolinsäure wahrscheinlich, es bleiben demnach für die γ Säure die Stellungen 1, 2 und 1, 3 ausgeschlossen, und muss ihr die Stellung 1, 4 zukommen, wie ja das aus ihrem Verhalten oben schon geschlossen wurde.

Ist das bisher Dargelegte richtig, dann ist auch das Aethyl pyridin von Wischnegradsky[1] ein Metaderivat, da es Nicotinsäure liefert, dann käme der Isocinchomeronsäure von Weidel und Herzig,[2] die beim Erhitzen in Nicotinsäure übergeht, die Stellung 1, 3, 5, oder aber 1, 3, 6 zu, der Lutidinsäure derselben zwei Chemiker[3] die Stellung 1, 2, 4, die Cinchomeronsäure wäre 1, 3, 4, die Tricarbonsäure (aus Chinabasen) 1,2,3,4. Die Parastellung besitzt dann auch die Cinchoninsäure und das Lepidin aus Cinchonin. Weitere Schlüsse für die Constitution der Chinaalkaloide liegen so nahe auf der Hand, dass auf dieselbe nicht weiter eingegangen werden muss.

Vorliegende Mittheilung erbringt allerdings keine strengen Beweise, die angeführten Wahrscheinlichkeitsgründe dürften aber immerhin einige Beachtung verdienen, um so mehr, als keine verlässlich erbrachte Thatsache vorliegt, die gegen die hier verzeichneten Anschauungen sprechen würde.

In kurzer Zeit hoffe ich experimentelle Beiträge zur Prüfung obiger Hypothese vorzubringen.

---

[1] Ber. f. 1879.

[2] Wiener Akad. Ber. 1879, November-Heft.

[3] Ebenda.

Übersichtliche Darstellung.

Monosubstitutionsproducte.

(1) 2	(1) 3	(1) 4
Picolinsäure	Nicotinsäure	γ Pyridincarbonsäure
α Picolin	β Picolin	—
—	—	Lepidin (aus Cinchonin)
—	—	Cinchoninsäure

Biderivate.

Chinolinsäure	(1) 2, 3.
Lutidinsäure	(1) 2, 4. (?)
Cinchomeronsäure	(1) 3, 4.
Isocinchomeronsäure	(1) 3, 5, oder (1) 3, 6.

Triderivate.

Tricarbonsäure (aus Chinabasen)	(1) 2, 3, 4.

Über Mesitylendisulfosäure.

Von dem w. M. **L. Barth** und **J. Herzig.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1880.)

Durch Erwärmen von Mesitylen mit englischer Schwefelsäure auf 30—40° war die schon lange bekannte Monosulfosäure dieses Kohlenwasserstoffs erhalten worden. In der Litteratur findet man die Angabe, dass beim stärkeren Erhitzen des Gemisches beider Substanzen vollkommene Verkohlung eintrete.

Gleichwohl haben wir es unternommen, die von Senhofer und dem Einen von uns schon vielfach mit gutem Erfolge angewendete Methode auch hier zur Darstellung höherer Sulfosäuren des Mesitylens in Anwendung zu bringen, weil man von diesen ausgehend vielleicht zu interessanten Derivaten gelangen konnte. In der That überzeugten wir uns durch Vorversuche sehr bald, dass die genannte nur etwas modificirte Methode auch in diesem Falle zu dem gewünschten Resultate führt. Man erhält so eine neue Sulfosänre, deren Darstellung, Eigenschaften und Reactionen wir im Folgenden beschreiben wollen.

Operirt man in gewöhnlicher Weise in zugeschmolzenen Röhren mit Schwefelsäure- und Phosphorsäureanhydrid, so tritt beim Erhitzen auf 100° Verkohlung ein. Dies ist nicht in gleichem Masse der Fall, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäureanhydrid auf das Gemisch von Mesitylen mit Nordhäuser Schwefelsäure einwirken lässt, aber die Reaction ist immerhin noch zu stürmisch, das Gemisch erhitzt sich sehr bedeutend und entwickelt sehr viel schwefelige Säure, welche bei ihrem Entweichen mechanisch Kohlentheilchen in Form einer dicken Rauchwolke mitreisst. Die dabei entstehende Säure ist eine Disulfosäure des Metsiylens, die wir uns aber auf folgendem Wege besser und bequemer haben darstellen können.

1 Theil Mesitylen wird in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure aufgelöst, auf 30—40° durch 2—3 Tage erwärmt und dem Gemische successive in gleichmässigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden 3—4 Theile Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Es ist dies keine müssige Vorsicht, da sonst sehr oft partielle und manchmal sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man bei einer wesentlich höheren Temperatur arbeitet und in der That haben wir bei einer Temperatur von 100° schon vollkommene Verkohlung beobachten können. Ist die Operation beendet, so giesst man die Masse in Wasser, in welchem sie sich vollständig auflöst, kocht die wässerige Lösung zur Entfernung der schwefeligen Säure einige Zeit, sättigt dann mit kohlensaurem Blei und filtrirt vom schwefel- und kohlensauren Blei. Man erhält so im Filtrat ein lösliches Bleisalz, welches durch Abdampfen der Lösung zur Trockene in fester Form gewonnen wird. Dasselbe wird mit Alkohol ausgezogen, in welchem es nicht löslich ist, um es von dem etwa vorhandenen Bleisalz der Monosulfosäure zu trennen, welches nach Hofmann[1] in Alkohol löslich ist. Bei gut geleiteten Versuchen kann man die Behandlung mit Alkohol ganz unterlassen, da sich dann keine oder wenigstens nur verschwindend kleine Spuren von Monosulfosäure gebildet haben.

Das Bleisalz wird in Wasser gelöst, dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat so lange eingedampft, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist. Sodann wird dasselbe mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht.

Die so erhaltene Masse wird in der Wärme in 80—90 procentigen Alkohol gelöst, wobei beim Erkalten das Kaliumsalz in sehr schönen Nadeln auskrystallisirt. Diese Alkoholbehandlung ist absolut nothwendig, weil nur so die Substanz analysenrein zu erhalten ist. Wie die Analyse bewies, lag das Kaliumsalz der Mesitylendisulfosäure vor. Bei 120—125° getrocknet, zeigte es folgende Zusammensetzung:

I. 0·2992 Grm. Substanz lieferten 0·1457 Grm. Schwefelsaures Kalium.

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXI. 134.

II. 0·4222 Grm. Substanz lieferten 0·2063 schwefelsaures Kalium.

III. 0·2847 Grm. Substanz lieferten 0·3175 Grm. Kohlensäure und 0·0806 Grm. Wasser.

IV. 0·5030 Grm. Substanz lieferten 0·6769 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H\begin{matrix}(CH_3)_3\\(KSO_3)_2\end{matrix}$
	I	II	III	IV	
K	21·82	21·82	—	—	21·91
C	—	—	30·41	—	30·34
H	—	—	3·14	—	2·81
S	—	—	—	18·48	17·97

Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, wie folgende Bestimmungen beweisen:

I. 0·3298 Grm. Substanz verloren bei 125° 0·0306 Grm. Wasser

II. 0·3155 „ „ „ „ 125° 0·0292 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H\begin{matrix}(CH_3)_3\\(KSO_3)_2\end{matrix}+2H_2O$
	I	II	
H_2O	9·27	9·25	9·18

Um aus dem Kaliumsalze Salze der Säure mit anderen Basen respective die freie Säure selbst darzustellen, mussten wir einen Umweg wählen, da das Kaliumsalz weder mit Bleizucker noch mit Bleiessig einen Niederschlag liefert.[1] Es wurde daher unter Zusatz von sehr wenig überschüssiger Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft und die Masse mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wurde dann nach dem Verjagen des Alkohols mit reinem Bleicarbonat behandelt und das so erhaltene lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom

[1] Die aus dem ursprünglichen Bleisalze abgeschiedene Säure gibt auch mit anderen Basen keine ganz reinen Salze, wesshalb für die Darstellung der letzteren das reine Kaliumsalz als Ausgangsmateriale gewählt werden musste.

Schwefelblei wird zur Gewinnung der freien Säure bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann über Schwefelsäure gestellt. Die freie Säure krystallisirt in Nadeln, die sich an der Luft etwas röthen und ausserdem sehr leicht zerfliesslich sind. Es wurde daher von der Analyse derselben abgesehen und ihre Lösung direct zur Darstellung einiger Salze verwendet, die wir hiemit beschreiben wollen.

Natriumsalz. Wurde durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit reinem kohlensauren Natrium erhalten und krystallisirt beim Concentriren in weissen, nicht glänzenden Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·4777 Grm. Substanz gaben 0·2122 Grm. schwefelsaures Natrium.

II. 0·2859 Grm. Substanz gaben 0·3463 Grm. Kohlensäure und 0·0856 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H\begin{matrix}(CH_3)_3\\(NaSO_3)_2\end{matrix}$
	I	II	
Na	14·39	—	14·19
C	—	33·03	33·34
H	—	3·32	3·08

Eine Krystallwasserbestimmung zeigt, dass es mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt.

0·3114 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0241 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H\begin{matrix}(CH_3)_3\\(NaSO_3)_2\end{matrix} + 1^1/_2H_2O$
H_2O	7·73	7·69

Kupfersalz. Wurde durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer erhalten. Es krystallisirt sehr schlecht und zwar erst, wenn man die Lösung bis zum Syrup über Schwefelsäure stehen lässt, wobei das Ganze zu einem aus weisslich grünen Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrt. Zugleich zeigen die oberen Partien ein verwittertes Aussehen, so dass von der

Krystallwasserbestimmung abgesehen werden musste. Die über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknete Verbindung enthält kein Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·8240 Grm. Substanz gaben 0·1957 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H^{(CH_3)_3}_{(cuSO_3)_2}$
Cu.....	18·95	19·15

Bei 120—130° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung.

Baryumsalz. Aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt es aus der wässerigen Lösung in kleinen zugespitzten Nadeln, welche 3 Mol. Wasser enthalten Das Salz zersetzt sich schon gegen 115° unter Bräunung. Die Analyse der bei 105° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0·7015 Grm. Substanz lieferten 0·3905 Grm. Schwefel saures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H^{(CH_3)_3}_{(baSO_3)_2}$
Ba.....	32·72	33·01

Wie bereits erwähnt, deutete die Wasserbestimmung auf einen Gehalt von 3 Mol. Krystallwasser.

0·7897 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0882 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H^{(HH_3)_3}_{(baSO_3)_2} + 3H_2$
H_2O.....	11·16	11·51

In der Hoffnung zu neuen Derivaten zu gelangen, haben wir eine Reihe von Reactionen mit der eben beschriebenen Disulfosäure ausgeführt; allein unsere Erwartungen wurden in Folge des eigenthümlichen Verhaltens derselben nicht bestätigt. Gleichwohl

beschreiben wir einige dieser Versuche, weil der Verlauf derselben nicht ohne Interesse ist.

Verhalten gegen schmelzendes Kali.

Trägt man 1 Theil mesitylendisulfosaures Kalium langsam in die 4—5fache Menge schmelzenden Ätzkalis ein, so schwimmen die entwässerten Nadeln desselben anfangs obenauf und lösen sich erst allmälig zu einer homogenen Masse. Ist die Temperatur auf 250° gestiegen, so beginnt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, während die Schmelze sich zugleich etwas bräunt. Bei dieser Temperatur wird sie dann so lange erhalten, bis die Gasentwicklung beinahe aufgehört hat.

Säuert man dann nach dem Erkalten an, so scheidet sich sofort ein in Wasser unlöslicher Körper aus, der, wie wir hier gleich bemerken wollen, mit der von Fittig[1] aus der Monosulfosäure erhaltenen Oxymesitylensäure identisch ist.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass die Reaction quantitativ vor sich geht und dass sich dabei keine wahrnehmbare Menge des Xylenols bildet; daher man sofort ohne Anwendung von Trennungsmethoden fast ganz reine Oxymesitylensäure erhält.

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde sammt den ausgeschiedenen Krystallen mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten fiel fast die ganze gelöste Substanz wieder aus.

Sie zeigte schon jetzt die Krystallform und alle Eigenschaften der Oxymesitylensäure. Mit Eisenchlorid gab sie eine prachtvolle, sehr haltbare blaue Färbung, ihr Schmelzpunkt lag bei 175° (uncorr.).

Dass die Verbindung die Zusammensetzung der Oxymesitylensäure habe, bewies die Elementaranalyse die wir unternahmen, obwohl die Krystalle noch nicht ganz weiss waren.

0·2079 Grm. Substanz gaben 0·4939 Grm. Kohlensäure und 0·1086 Grm. Wasser.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CL. 334.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\COOH\\OH\end{matrix}$
C	64·79	65·06
H	5·80	6·02

Zur weiteren Reinigung haben wir dieselbe mit Wasserdampf destillirt. Die übergehende Säure zeigte ein schneeweisses Aussehen und genau die Eigenschaften, welche Fittig für seine Oxymesitylensäure angibt.

Die Analyse des aus der weissen gereinigten Säure dargestellten Baryumsalzes ergab folgendes Resultat.

0·3678 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1825 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\COOba\\OH\end{matrix}$
Ba	29·17	29·34

Die Wasserbestimmung deutet auf einen Gehalt von 6 Mol. Krystallwasser hin.

0·4508 Gr. Substanz verloren bei 100° 0·0830 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Ba+6H_2O$
H_2O	18·41	18·78

Fittig[1] gibt für dieses Salz einen Gehalt von nur 5 Mol. an, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass wir es mit einer noch feuchten Verbindung zu thun hatten. Wir haben daher in einer anderen Portion des Baryumsalzes, welche noch weitere 48 Stunden an der Luft gelegen war, eine directe Baryumbestimmung vorgenommen, ohne dass sich das Resultat in Bezug auf den Wassergealt geändert hätte.

0·1980 Grm. Substanz gaben 0·0795 Grm. schwefelsaures Baryum.

[1] Ann. Chem. Pharm. CL. 335.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_9H_9O_3)_2Ba+6H_2O$	$(C_9H_9O_3)_2Ba+5H_2O$
Ba.....	23·60	23·82	24·59

Da nun die Identität der Säure mit der Fittig'schen Oxymesitylensäure feststeht, so bleibt nur die Annahme übrig, dass das Baryumsalz derselben auch mit 6 Mol. Wasser krystallisiren kann. In der That will es uns scheinen, als ob die Form unseres Salzes nicht ganz mit der Beschreibung von Fittig übereinstimmen würde. Er spricht von harten Blättern, während wir weiche, seideglänzende Blättchen erhielten.

Es lag nahe, zu versuchen, ob man nicht durch gelindere Behandlung mit Kali doch vielleicht zu Zwischenproducten gelangen könnte. Dies erwies sich als unmöglich, da eine wenn auch noch so concentrirte Lösung von Kali in Wasser oder Alkohol, selbst im zugeschmolzenen Rohr nicht einwirkt. Versucht man es mit wässerigem Kali im Silbertiegel, so dass die Lösung durch Verkochen immer concentrirter wird, so zeigt sich das am auffallendsten, indem bis zu einer gewissen Concentration beim Ansäuern gar keine schwefelige Säure auftritt. In demselben Momente aber, in welchem sich die schwefelige Säure nachweisen lässt, kann man aber sofort auch die Bildung der Oxymesitylensäure constatiren.

Verhalten gegen schmelzendes Natron.

Die Erscheinungen sind am Anfang dieselben, wie bei dem Versuche mit Kali, und aus den der Schmelze entnommenen Proben fällt beim Ansäuern Oxymesitylensäure aus. Schmilzt man aber weiter und geht mit der Temperatur etwas höher, so schwärzt sich das ganze Gemisch und es scheiden sich beim Ansäuern kohlige Massen ab, während in der wässerigen Lösung gar keine organische Substanz enthalten ist.

Destillation mit Cyankalium.

Erhitzt man ein Gemisch von Disulfosalz mit Cyankalium in bekannter Weise, so erhält man als Hauptproduct ein stickstofffreies Öl, das sich im Wesentlichen als unreines Mesitylen erwies, und daneben sehr wenig einer in Nadeln krystallisirenden Sub-

stanz, die mit Kali gekocht, Ammoniak entwickelt, also das gesuchte Cyanid sein konnte, deren Menge aber so gering ist, dass an die Darstellung nur halbwegs zur Untersuchung genügender Quantitäten nicht zu denken war. Bei dieser Operation tritt auch der Geruch nach Blausäure sehr bemerkbar auf. Ersetzt man das Cyankalium durch Cyankupfer, so destillirt fast gar keine Flüssigkeit, es entwickeln sich grosse Mengen von Blausäure, Cyangas und schwefeliger Säure und der Retortenhals überkleidet sich mit einer sehr dünnen Schichte einer braunen schmierigen Substanz. Aus letzterer lassen sich durch Sublimation wieder die eben erwähnten, mit Ätzkali Ammoniak entwickelnden Nadeln erhalten, allein auch in diesem Falle ist die Ausbeute daran eine verschwindend kleine.

Schmelzen mit ameisensaurem Natrium.

Auch diese Operation lieferte quantitativ ein gleich ungünstiges Resultat, wie die vorher beschriebenen. Es bildet sich zwar, neben vielen schmierigen Producten, eine Substanz, die sich unzweifelhaft als Säure charakterisirt, aber in Mengen, die ein weiteres Studium in Anbetracht des kostspieligen Materials nicht zuliessen. So erhielten wir beispielsweise aus 10 Grm. Sulfosalz nur 0·14 Grm. eines noch sehr braungefärbten unreinen Barytsalzes der entstandenen Säure.

Trockene Destillation.

Aus dem quantitativ so schlechten Ergebnisse der Destillation mit Cyankalium, sowie aus dem Umstande, dass der dabei auf tretende relativ bedeutendere flüssige Antheil, wie bereits erwähnt, die Eigenschaften des Mesitylens zeigt, glaubten wir schliessen zu dürfen, dass das Kaliumsalz, bevor noch das Cyankalium zur Einwirkung gelangt, durch die höhere Temperatur zersetzt und Mesitylen regenerirt wird. Dies ist in der That das Resultat des zur Erhärtung dieser Ansicht angestellten Versuches, und zwar geht diese Regeneration fast quantitativ vor sich. Nur am Ende der Reaction scheinen sich auch noch Spuren eines festen Productes zu bilden. Das Destillat zeigt sofort ohne jede Reinigung den Siedepunkt 159°—161 (uncorr.) und besitzt nach dem Schütteln mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd, wodurch die

schwefelige Säure entfernt wird, den Geruch des Mesitylens. Ganz absolut rein konnten wir dasselbe nicht erhalten, da die Spuren eines, wahrscheinlich schwefelhaltigen, Körpers sich nur äusserst schwer aus der Flüssigkeit entfernen lassen. Die Verbrennung des zweimal destillirten Productes ergab $C = 89 \cdot 52\%$; $H = 9 \cdot 77\%$, während die theoretisch für das Mesitylen berechneten Zahlen $C = 90 \cdot 00\%$; $H = 10 \cdot 00\%$ sind.

Einwirkung von Brom.

Tröpfelt man zu einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes Brom oder Bromwasser hinzu, so beginnt sofort die Ausscheidung eines festen voluminösen Niederschlages, der, so lange noch kein überschüssiges Brom in der Lösung enthalten ist, sich noch immer vermehrt. Die nähere Untersuchung dieses Niederschlages hat gezeigt, dass derselbe aus Dibrommesitylen besteht, welchem nur sehr wenig des dreifach gebromten Productes beigemengt ist.

Die Ergebnisse der Kali- und Natronschmelze konnten auf den Gedanken führen, dass man es hier mit einer theils im Kern, theils in der Seitenkette substituirten Verbindung zu thun habe; allein, mit Rücksicht auf die trockene Destillation und ganz besonders auf die glatte und fast quantitative Entstehung des Dibromproductes glauben wir mit vollem Recht für beide Sulfogruppen den Platz im Kern beanspruchen zu dürfen.

Zum Schlusse müssen wir noch ausdrücklich bemerken, dass wir unter keinen Umständen zu einer Trisulfosäure gelangen konnten, so oft und so vorsichtig die betreffenden Versuche auch angestellt wurden, und so vielfach die Modificationen waren, die wir in Anwendung brachten. Es ist dies desshalb auffallend, weil man beim symmetrischen Trimethylbenzol die Bildung einer symmetrischen Trisulfosäure wenigstens annähernd mit derselben Leichtigkeit erwarten sollte wie z. B. die des Tribromproductes. Es scheint fast, als ob das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Seitenketten im Benzol überhaupt die Einführung der Sulfogruppen schwieriger gestalte, wie denn auch unter ganz ähnlichen Bedingungen, unter denen wir gearbeitet haben, Senhofer zwar zu einer Benzol- und Phenoltrisulfosäure aber beim Toluol ebenfalls

nur zu einer Disulfosäure gelangen konnte. Weitere Versuche mit anderen Homologen des Benzols sollen gelegentlich zur Aufklärung in dieser Richtung angestellt werden. Wir erwähnen endlich noch, dass wir auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribrommesitylen zu studiren begonnen haben und, angeregt durch den Verlauf der trockenen Destillation des disulfosauren Kaliums, auch Mesitylen für sich über erhitzten Bimsstein destillirt haben, bei welch' letzterer Reaction, wie es scheint, hochsiedende Condensationsproducte entstehen.

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.** [1]

1. Abhandlung:

Crotonaldehyd und seine Derivate.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Die Umwandlungen organischer Körper und namentlich ihre synthetische Darstellung haben durch die Arbeiten der letzten Decennien eine ausserordentliche Ausdehnung und Entwicklung erfahren. Allein so glänzend die auf diesem Gebiete errungenen Erfolge sind, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, dass die Methoden, durch welche die zahlreichen Synthesen und Umwandlungen eines Körpers in einen anderen herbeigeführt wurden, im Allgemeinen gänzlich verschieden von jenen sind, welche die Natur für die gleichen oder für ähnliche Zwecke in Anwendung bringt. Während die Chemiker sich meist kräftig wirkender Agentien, wie starker Säuren, Alkalien, des Chlors, Chlorphosphors, Zinkäthyls, Natriums u. dgl. bedient, häufig auch hohe Temperaturen benützt haben, sehen wir die Synthesen im Pflanzenleibe sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen und unter Umständen, welche alle heftigen Actionen auszuschliessen scheinen. Wenn man den in der Natur sich abspielenden chemischen Processen nachgehen will, deren Ergründung für den Chemiker nicht minder wichtig ist, als für den Physiologen, so verdienen daher die Wirkungen schwacher Agentien und vielleicht in besonderem Grade diejenigen, die man in früherer Zeit als Contactwirkungen zu bezeichnen pflegte, unsere Aufmerksamkeit

[1] Vergl. die vorläufigen Mittheilungen: Anzeiger der kais. Akad. der Wiss. zu Wien (1877), p. 178; (1879), p. 86. Berichte der deutschen chem. Gesellsch. (1879), p. 570.

vor Allem auf sich zu ziehen. Von diesem Gedanken geleitet, hat Einer von uns schon vor langer Zeit die „Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd“ [1] zum Gegenstande einer Arbeit gemacht, und zwar wurde Aldehyd desshalb gewählt, weil er durch seine Veränderlichkeit eine für das Studium schwacher Eingriffe besonders geeignete, und zugleich durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung besonders interessante Substanz schien.

Das von dem obenbezeichneten Gesichtspunkte erheblichste Resultat, zu welchem jene Arbeit führte, war die Erkenntniss, dass unter dem Einflusse von Salzlösungen, die selbst keine Veränderung dabei erfahren, der Aldehyd sich in einen neuen Körper C_4H_6O verwandelt, so zwar, dass aus je 2 Mol. Aldehyd unter Austritt von H_2O ein complicirteres Molekül aufgebaut wird. Der wichtige Unterschied zwischen einer durch Kohlenstoffbindung oder durch Sauerstoffbindung herbeigeführten Vereinigung zweier Reste war zu jener Zeit noch nicht klar gelegt. Überhaupt wurde die Constitution des neuen Aldehydderivates C_4H_6O damals nicht weiter erforscht, und ist es bekanntlich das Verdienst Kekulé's in einer in jeder Hinsicht ausgezeichneten Arbeit [2] dies gethan und dem Körper C_4H_6O, den er als Crotonaldehyd erkannte, seine Stellung im chemischen System angewiesen zu haben.[3]

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. 41, p. 649 (1860).

[2] Ann. der Ch. u. Ph., 162, p. 77 (1872).

[3] Was mich damals am meisten interessirte, war die Entstehung des Körpers C_4H_6O durch den Einfluss von Salzlösungen, die selbst keine Veränderung dabei erleiden, und ich habe daher im Anschlusse an die publicirten Versuche damals, 1860 — 61, noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, welchen Salzen diese Wirkung zukommt. Ich entnehme meinen alten Notizen aus jener Zeit, dass concentrirte Lösungen von Manganchlorür, Eisenchlorür, Zinkchlorid, Zinksulfat bei Wasserbadhitze Aldehyd in C_4H_6O und noch höher siedende Producte verwandeln. In demselben Sinne, aber schwächer erfolgt die Wirkung von Alaunlösung. Besonders schwach wirken Glaubersalz- und Chlorcalciumlösungen ein; bei letzterer konnte ich erst bei Anwendung einer gesättigten Lösung Spuren von C_4H_6O erhalten. Lösungen von kohlensaurem Natron, sowie Barytwasser wirken wohl kräftig ein, liefern aber nicht C_4H_6O, sondern rothe, in Wasser unlösliche, sehr dicke Flüssigkeiten, die als Zwischenproducte von Aldehyd und Aldehydharz (wie wir heute sagen, höhere Condensations-

Auch sprach Kekulé den Gedanken aus, den der Eine von uns 12 Jahre früher bei dem damals viel weniger vorgeschrittenen Zustande der chemischen Synthese nicht auszusprechen gewagt hatte, dass nämlich die geheimnissvolle Rolle der Salze, deren grosse Bedeutung für das Pflanzenleben längst festgestellt, aber nicht erklärt ist, vielleicht durch die obigen Versuche eine Erklärung findet, — dass die Synthesen, die sich im pflanzlichen Organismus vollziehen, vielleicht wenigstens theilweise durch die Salze vermittelt werden, die sich in den Säften finden. In der That waren die obigen Versuche, die zur Entdeckung des Condensationsproductes C_4H_6O geführt hatten, mit organischsauren Salzen (ameisensaure, essigsaure, weinsaure Alkalien) angestellt worden, wie solche ohne Zweifel in den Pflanzensäften enthalten sind.

Wir haben uns nun, an jene alte Untersuchung anknüpfend, zur Aufgabe gestellt, einerseits die Wirkung von Salzlösungen, insbesondere auf Aldehyde, weiter zu erforschen, anderseits die dadurch zu erhaltenden Condensationsproducte sammt ihren nächsten Derivaten, die sämmtlich unbekannten oder wenig erforschten Körpergruppen angehören, näher zu studiren, endlich so viel als möglich das Gesetz aufzuklären, nach dem sich die Condensation zwischen gleichartigen oder auch ungleichartigen Molekülen vollzieht.

Unsere ersten Versuche bezogen sich auf den Propionaldehyd und auf ein durch Einwirkung von Salzlösungen daraus dargestelltes Condensationsproduct. Bald sahen wir uns jedoch veranlasst, auch den Crotonaldehyd in den Kreis unserer Untersuchungen aufzunehmen, und da dessen chemische Geschichte einfacher ist, halten wir es für zweckmässig, unsere Darlegung mit den Versuchen zu eröffnen, die sich auf Crotonaldehyd beziehen.

Darstellung von Crotonaldehyd. Zum Zwecke der Bereitung haben wir uns stets der Einwirkung einer Lösung von essigsaurem Natron auf Acetaldehyd bedient. 1 Volum concentrirter

---

producte als C_4H_6O) zu betrachten sind. Ich habe diese Versuche nicht publicirt, weil ich sie damals unterbrechen musste und später nicht dazu kam, sie wieder aufzunehmen, wie ich es immer beabsichtigt hatte.

Lieben.

Salzlösung wurde mit etwa 10 Vol. Acetaldehyd in Glasröhren oder starkwandige Kolben eingeschmolzen und durch 24 Stunden auf 100° erhitzt.

Ein Theil des Aldehyds blieb unverändert und konnte bei den einzelnen Operationen als flüchtigste Fraction zurückgewonnen werden, ein Theil wird in Crotonaldehyd, ein anderer Theil in schwer zu trennende Condensationsproducte übergeführt, die von 140° bis über 200° destilliren, und endlich verwandelt sich ein Theil in harzartige Substanzen, die bei der Destillation mit Wasserdampf im Rückstand bleiben.

Verhalten des Crotonaldehyds zu Natriumbisulfit. Soviel uns bekannt ist, liegt über dies Verhalten noch keine Angabe vor. Wir haben gefunden, dass sich Crotonaldehyd in concentrirter Natriumbisulfitlösung leicht und unter Erwärmen auflöst; nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die übrigens im Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösung der Krystalle zeigt den charakteristischen stechenden Geruch des Crotonaldehydes nicht mehr.

Wenn insoweit das Verhalten des Crotonaldehydes mit dem der bekannten (gesättigten) Aldehyde übereinstimmt, so zeigt sich dagegen ein wesentlicher Unterschied, sobald man den Crotonaldehyd aus seiner Verbindung wieder abzuscheiden sucht. Wohl tritt auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer Lösung, die 1 Molekül Bisulfit auf 1 Molekül Crotonaldehyd enthält, der charakteristische Geruch des Crotonaldehydes auf, doch entwickelt sich keine Kohlensäure und geht bei der Destillation nur eine Spur von einem stechend riechenden Öl über. Der Destillationsrückstand besteht aus einer wasserhellen gelblichen Flüssigkeit, in der sich kein Harz abgeschieden hat, und die die Verbindung in unzersetztem Zustande noch enthält. Dasselbe findet auch bei Anwendung eines Überschusses von kohlensaurem Natron statt.

Es ergibt sich daraus, dass die Natriumbisulfitverbindung des Crotonaldehydes bei weitem stabiler ist, als die entsprechenden Verbindungen der gesättigten Aldehyde. Wir werden auf die Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, in einer späteren

Mittheilung zurückkommen. Übrigens erinnert das Verhalten des Crotonaldehydes an das des Acroleïns.

Verhalten des Crotonaldehydes zu Brom. Wenn man Brom in durch Eis gekühltes Crotonaldehyd langsam eintropfen lässt, so verschwindet es ohne Bromwasserstoff zu entwickeln, und zwar geht die Addition so lange fort, bis dem Gewicht nach 2 Br auf $1C_4H_6O$ eingetragen sind, wo dann Bromfärbung auftritt. In einem Versuche haben wir um 5·05 Grm. Crotonaldehyd bis zu beginnender Färbung mit Brom zu sättigen, 11·66 Grm. Brom verbraucht, während sich theoretisch 11·54 Grm. Brom berechnen. Das Product entspricht demnach der Formel $C_4H_6Br_2O$ und stellt ein schweres Öl dar, das nicht unzersetzt destillirt werden kann und das, auf —35° abgekühlt, nicht erstarrt, sondern nur dickflüssig wird. Bei längerem Stehen färbt es sich dunkel und gibt Bromwasserstoff ab. In concentrirter Natriumbisulfitlösung löst es sich unter Erwärmung vollständig auf; nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen weissen Krystallkuchen. Man darf aus diesem Verhalten wohl schliessen, dass das Bromadditionsproduct noch die Aldehydnatur bewahrt hat und demnach als Bibrombutyraldehyd betrachtet werden kann, wie es die Formel $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$ ausdrückt.

Reduction des Crotonaldehydes. Bisher liegen unseres Wissens keine Angaben über Reduction, sei es von Crotonaldehyd, sei es von anderen Aldehydcondensationsproducten vor, und doch bietet gerade die Reduction derartiger ungesättigter Aldehyde ein besonderes Interesse. Abgesehen von der Möglichkeit weiterer Condensationen oder der Bildung pinakonartiger Körper, selbst bei Annahme einer einfachen glattverlaufenden Reduction, drängt sich doch die Frage auf, ob der nascirende Wasserstoff sich an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung anlagern werde, ähnlich wie wir es für das Brom und Kekulé für den Chlorwasserstoff beobachtet haben, oder ob vielmehr die Aldehydkette den Angriffspunkt für die Wirkung des zugeführten Wasserstoffes abgibt. In beiden Fällen konnte denkbarer Weise als letztes Endproduct einer erschöpfenden Einwirkung von nascirendem Wasserstoff normaler Butylalkohol erhalten werden, doch war dies im zweiten Falle nicht sehr wahrscheinlich, sondern

musste man vielmehr erwarten, dass die Reaction bei der Bildung eines ungesättigten Alkohols (des bisher unbekannten Crotonylalkohols) stehen bleiben werde.

Obgleich wir, ehe wir die Reduction des Crotonaldehydes in Angriff nahmen, bereits eine lange Reihe von Versuchen über die zweckmässigste Art der Reduction des Propionaldehydcondensationsproductes ausgeführt und dadurch Erfahrungen gesammelt hatten, gelangten wir gleichwohl nicht rasch zum Ziele.

Weder die Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, noch von Zink und Salzsäure, noch von Natriumamalgam mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure (so dass die Flüssigkeit stets schwach sauer erhalten wurde) auf eine wässerige Lösung von Crotonaldehyd, führten uns zu den erwarteten Alkoholen; vielmehr wurde neben harzigen Producten ein zwar mit Wasserdampf destillirbares, doch hoch siedendes Öl erhalten.

Nicht glücklicher waren wir, als wir die Einwirkung von Zink und Chlorwasserstoffgas auf eine ätherische Lösung von Crotonaldehyd versuchten, wobei wir ein wenig gefärbtes zähes harzartiges Product erhielten. Auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung der Natriumbisulfitverbindung des Crotonaldehydes, die durch eingeleitetes schweflig saures Gas stets sauer erhalten wurde (ein Versuch, auf den wir in einer späteren Mittheilung über die Natriumbisulfitverbindungen noch zurückkommen werden) gab nicht das gewünschte Resultat.

Endlich gelang die Reduction in vollkommen befriedigender Weise durch Anwendung des folgenden Verfahrens:

1 Theil Crotonaldehyd wurde in 15 Theilen 50%iger Essigsäure gelöst und mit 3 Theilen feiner Eisenfeile versetzt, darauf das Gemenge unter häufigem Umschütteln durch acht Tage bei Zimmer-Temperatur stehen lassen. Dann wurde gewöhnlich der Inhalt mehrerer Flaschen, deren jede mit etwa 25 Grm. Crotonaldehyd beschickt worden war, in einen Kolben übertragen und zur Beendigung der Reaction durch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Wenn man hierauf abdestillirt, sieht man schon mit den ersten Wassertropfen ein leichtes Öl übergehen, das einen durchdringenden, doch angenehmen Geruch besitzt, während später der stechende Geruch des Crotonaldehydes sich geltend macht. Ein Theil des Öles löst sich übrigens in der allmälig

zunehmenden Menge des wässerigen Destillates wieder auf. Man trennt das Öl im Destillat von der wässerigen Schicht und gewinnt aus der letzteren durch eine Reihe von Destillationen den darin gelösten Theil des Öles. Die Menge desselben entspricht so ziemlich der des angewandten Crotonaldehydes.

Die weitere Verarbeitung geschieht nun in der Weise, dass zunächst der flüchtigste Theil des Öles, der den oben erwähnten von Crotonaldehyd ganz verschiedenen Geruch zeigt, aus dem Wasserbade abdestillirt, der Destillationsrückstand (um ihn von noch beigemengten Aldehyden zu befreien) mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, davon getrennt und mit verdünnter Kalilauge durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Man destillirt dann ab, trennt die aufschwimmende ölige Schicht von der wässerigen und unterwirft diese noch einer Reihe von Destillationen, um hiedurch sowie durch Potaschenzusatz zu den ersten Destillationsfractionen den Theil der oberen Schicht möglichst vollständig zu gewinnen, der in der unteren aufgelöst ist.

Man hat so schliesslich als Resultat der Reduction des Crotonaldehydes zwei Producte erhalten, deren eines, an Menge weit geringere, noch vor der Behandlung mit Bisulfit und mit Kali aus dem Wasserbade abdestillirt worden ist, während das andere, das die Behandlung mit den genannten Agentien durchgemacht hat, einen relativ höheren Siedepunkt zeigt.

Das flüchtigere Product ist nicht anderes als Normalbutyraldehyd. Es destillirte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 75—78°, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel, und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung eine weisse krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung. Bei der mittelst feuchten Silberoxyds vorgenommenen Oxydation lieferte es neben einem Silberspiegel ein Silbersalz, das wir in sechs Fractionen successive krystallisiren liessen. Vier Fractionen davon wurden analysirt und zeigten folgenden Procentgehalt an Silber:

I	II	IV	VI
56·98	55·75	55·89	55·59

Mit Ausnahme der sehr kleinen ersten Fraction, in der wohl nur desshalb ein zu hoher Silbergehalt gefunden wurde, weil sie

stark reducirt war, stimmen die anderen Fractionen befriedigend untereinander und mit der Zusammensetzung des Silberbutyrats überein, welches 55·38% Silber enthält. Eine kleine Verunreinigung mit crotonsaurem Silber ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, da der oxydirte Butyraldehyd leicht mit Spuren von der Reduction entgangenem Crotonaldehyd verunreinigt sein konnte. Übrigens wurde zur weiteren Bestätigung, dass die durch Oxydation erhaltene Säure wirklich Buttersäure, und zwar Normalbuttersäure ist, aus einem Theil des Silbersalzes die Säure wieder in Freiheit gesetzt und in Calciumsalz verwandelt. Die in der Kälte gesättigte klare Lösung des Calciumsalzes zeigte das für Normalbuttersäure charakteristische Verhalten beim Erwärmen Krystallschüppchen auszuscheiden, die sich beim Erkalten wieder auflösten.

Das bei der Reduction erhaltene höher siedende Product, das die Hauptmenge ausmachte, zeigte nach sorgfältigem Trocknen durch Digestion mit geglühtem Kalk und mehrmaliger Destillation über Natrium einen nahezu constanten Siedepunkt bei 117—117·5°. Dieser Siedepunkt, der fast genau mit dem des normalen Butylalkohols zusammenfällt, die Art der Entstehung, endlich die Beobachtung, dass bei der Reduction zugleich mit diesem Körper Normal-Butyraldehyd gebildet wird, scheinen von vorneherein jeden Zweifel auszuschliessen, dass die vorliegende Substanz etwas anderes sein könne, als normaler Butylalkohol. Eine eingehende Untersuchung hat uns jedoch gezeigt, dass in Wirklichkeit ein Gemenge von zwei Alkoholen hier vorliegt.

Zwei damit ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

0·3287 Grm. Substanz gaben 0·784 CO_2 und 0·3745 H_2O.

0·166 Grm. derselben Substanz gaben 0·3965 CO_2 und 0·19 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_{10}O$	C_4H_8O
Kohlenstoff	65·04	65·14	64·86	66·67
Wasserstoff	12·66	12·72	13·51	11·11
Sauerstoff	—	—	21·63	22·22
			100·00	100·00

Wie die Vergleichung zeigt, liegen die erhaltenen Zahlen zwischen den für die Formeln $C_4H_{10}O$ des Butylalkohols und C_4H_8O des Crotonylalkohols (Butyraldehyd ist ausgeschlossen) berechneten. Trotzdem würde man aus den Analysen allein noch nicht den Schluss zu ziehen wagen, dass die erhaltene Substanz von constantem Siedepunkte ein derartiges Gemenge sei. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche lassen jedoch in dieser Hinsicht keinen Zweifel, und berechtigen uns zu dem Schlusse, dass bei der Reduction des Crotonaldehydes durch Eisen und Essigsäure drei Producte gebildet werden, nämlich normaler Butyraldehyd, normaler Butylalkohol und Crotonylalkohol. Die Anlagerung des nascirenden Wasserstoffes findet also, wie es scheint, gleichzeitig an beiden Angriffspunkten des Moleküls statt, an der Stelle der doppelten Bindung und zugleich an der Aldehydkette.

Die Ausbeute an Butyraldehyd ist in verschiedenen Operationen verschieden und kann unter Umständen sehr gering sein, indem statt seiner um so mehr Butylalkohol erhalten wird.

Verhalten des Alkoholgemenges zu Brom und darauf gegründete Trennungsversuche. Wenn man dem bei 117° siedenden Reductionsproduct des Crotonaldehydes, von dem oben Analysen mitgetheilt sind, tropfenweise Brom zusetzt, so verschwindet das zugefügte Brom ohne die Flüssigkeit zu färben und ohne HBr zu entwickeln, bis endlich eine Grenze erreicht wird, bei der ein weiter zugefügter Tropfen Brom dauernde Gelbfärbung hervorruft. Dabei hat sich herausgestellt, dass die aufgenommene Menge Brom gleich gross ist, mag man nun das trockene Product oder die Lösung desselben in Wasser der Behandlung mit Brom unterwerfen.

Da der normale Butylalkohol, dessen Gegenwart in dem Reductionsproducte kaum bezweifelt werden kann, kein Brom aufzunehmen vermag, so ist es wohl kein allzu kühner Schluss, die Addition von Brom auf die Anwesenheit eines ungesättigten Alkohols (Crotonylalkohols) zurückzuführen. Das so entstehende Additionsproduct konnte aber ein bequemes Mittel abgeben, die beiden Alkohole, deren Siedepunkte offenbar sehr nahe an einander liegen, von einander zu trennen. In der That ist uns die Abscheidung des Butylalkohols auf diese Weise sehr leicht

gelungen und zwar haben wir zwei Wege eingeschlagen, die beide zum Ziele führten.

Einmal haben wir die wässerige Lösung des bei 117° siedenden Reductionsproductes gebromt, wobei eine kleine Menge eines schweren Öles sich abscheidet, während der grösste Theil im Wasser gelöst bleibt. Indem wir diese Lösung mit schwefelsaurem Natron versetzten und mit Äther ausschüttelten, haben wir die im Wasser gelösten Producte gewonnen, darauf den Äther abdestillirt und den Rückstand, um Zersetzung des Bromürs möglichst hintanzuhalten, im Vacuum der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 50 Mm. ging bei 56° eine alkoholisch riechende Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des normalen Butylalkohols besass.

Nach sorgfältigem Trocknen mittelst geglühten Kalkes und wiederholter Destillation über kleinen Mengen Natrium zeigte sie (bei gewöhnlichem Druck) den corrigirten Siedepunkt 116°3 und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2095 Grm. gaben 0·4985 CO_2 und 0·2498 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_{10}O$
Kohlenstoff	64·89	64·86
Wasserstoff	13·25	13·51
Sauerstoff	—	21·63
		100·00

Endlich wurde zur weiteren Bestätigung für die Natur der analysirten Substanz ein Theil derselben durch Erhitzen mit HBr im zugeschmolzenen Rohre in ein Bromür verwandelt, das an Siedepunkt und Zusammensetzung als normales Butylbromür erkannt wurde. Es destillirte fast vollständig bei 100·5—101° (corr.) (das normale Butylbromür siedet unter 744 Mm. Druck bei 100·4°) und lieferte bei der Brombestimmung nach Carius folgende Werthe:

0·1203 Grm. Substanz lieferten 0·1651 AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_9Br
Brom.....	58·42	58·39

Der zweite und eigentlich bequemere Weg, den wir zur Abscheidung des Butylalkohols aus dem Reductionsproducte in Anwendung gebracht haben, geht dahin, das zunächst bereitete Bromadditionsproduct mit der 20fachen Menge Wasser am Rückflusskühler durch etwa 30 Stunden zu kochen. Wenn man dann etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt, so bleibt neben HBr eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Substanz (Butenylglycerin, auf das wir später zurückkommen) im Rückstand, während man aus dem Destillate theils direct, theils durch wiederholte Destillationen ein stechend riechendes Öl abscheiden kann, das die Eigenschaft besitzt, ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels zu reduciren.

Schüttelt man dasselbe mit Natriumbisulfitlösung, so geht der stechend riechende, Silberoxyd reducirende Körper (jedenfalls ein Aldehyd, vielleicht Crotonaldehyd) in die Lösung über, während normaler Butylalkohol ungelöst zurückbleibt.

Viel schwieriger als die Gewinnung des Butylalkohols ist diejenige des Crotonylalkohols, der nach unserer durch die schon mitgetheilten Versuche sehr wahrscheinlich gemachten Voraussetzung in dem bei 117° siedenden Reductionsproduct des Crotonaldehydes neben Butylalkohol enthalten ist. Bei der Behandlung mit Brom wird dieser Körper in ein Bromür übergeführt, dem man mit Wahrscheinlichkeit die Formel $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2OH$ beilegen darf. Die Bromverbindung des Crotonylalkohols lässt sich darnach auch als zweifach gebromten Normalbutylalkohol oder als Dibromhydrin eines noch unbekannten Butenylglycerins betrachten. Die Reindarstellung dieses Bromürs ist uns bis jetzt nicht gelungen.

Beim Kochen mit Wasser wird es zerlegt und liefert neben HBr, Butenylglycerin und einen flüchtigen stechend riechenden, aldehydartigen Körper, wie dies schon aus der obigen Darlegung zu entnehmen ist.

Wir haben versucht, es durch Destillation bei verringertem Druck rein zu erhalten und haben beobachtet, dass nach dem Abdestilliren des begleitenden Butylalkohols, bei 50 Mm. Druck

bei 120—130° eine dickliche, fast farblose und geruchlose Flüssigkeit übergeht, die wir für das gesuchte Dibromür hielten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen näherten sich jedoch mehr einer Verbindung C_4H_7BrO, die durch Abspaltung von HBr aus dem Dibromür hervorgehen könnte.

Bei einem anderen Versuch haben wir uns begnügt unter 20 Mm. Druck den Butylalkohol abzudestilliren und an dem Destillationsrückstand eine Brombestimmung vorzunehmen; auch hier wurde jedoch weniger Brom gefunden, als der Formel $C_4H_8Br_2O$ entspricht. Es weist dies darauf hin, dass entweder schon beim Bromiren selbst oder bei dem darauf folgenden gelinden Erhitzen, das zum Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum nothwendig ist, eine theilweise Abspaltung von HBr stattfindet. Fast zur Gewissheit wurde diese Vermuthung erhoben, als bei einer Partie Reductionsproduct, die wir bei Ausschluss von Wasser mit Brom behandelt hatten, der Nachweis gelang, dass der bei gelindem Erhitzen im Vacuum abdestillirte Butylalkohol auch Butylbromür beigemengt enthielt. Das Butylbromür verdankt höchst wahrscheinlich der Wechselwirkung zwischen Butylalkohol und $C_4H_8Br_2O$ oder dem daraus sich abspaltenden HBr seine Entstehung. In ähnlicher Weise wurde bei einer in Gegenwart von Wasser vorgenommenen Bromirung freie Bromwasserstoffsäure im Wasser nachgewiesen, die entweder aus dem Bibromür sich abgespalten hat, oder aus dessen Wechselwirkung mit Wasser entstanden ist. Wir beabsichtigen zur Aufklärung dieser Verhältnisse noch weitere Versuche anzustellen.

Da die Reindarstellung des Bibromürs $C_4H_8Br_2O$ so grosse Schwierigkeiten bot, so versuchten wir das unreine Bromür, das nach dem Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum als Destillationsrückstand verbleibt, einer Reduction mit nascirendem Wasserstoff zu unterwerfen. Wir vermutheten, dass die Reduction nicht bis zur Bildung von Butylalkohol fortschreiten, sondern sich auf Losreissung des angelagerten Broms beschränken und uns so zur Gewinnung des gesuchten Crotonylalkohols führen würde. Eine Verunreinigung des Bibromürs mit dem durch Abspaltung von HBr daraus hervorgehenden C_4H_7BrO erschien für diesen Zweck nicht bedenklich, da auch hier dasselbe Reductionsproduct zu erwarten stand.

Je 25 Grm. des beim Erhitzen im Wasserbade als Rückstand einer Destillation im Vacuum verbliebenen unreinen Bromürs wurden in je 1 Liter Wasser gegossen und allmälig mit 500 Grm. einprocentigen Natriumamalgams versetzt. Als nach Verlauf einiger Tage das Amalgam aufgebraucht war, wurde abdestillirt und das Destillat neuerdings mit 500 Grm. Natriumamalgam, die im Laufe einiger Tage in kleinen Portionen eingetragen wurden, behandelt. Dann wurde abdestillirt, und durch eine Reihe von Destillationen ein theilweise im Wasser gelöstes Öl ausgeschieden. Dies Öl wurde durch Destillation von einer Spur eines höher siedenden bromhältigen Körpers befreit und mittelst Potasche, dann Kalk, endlich wiederholter Destillation über kleinen Mengen Natrium getrocknet. Es destillirte bei 117°5—120°, zeigte einen dem Allylalkohol ähnlichen, doch nicht stechenden Geruch und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2114 Grm. Substanz gaben 0·5136 CO_2 und 0·22 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_8O
Kohlenstoff	66·26	66·67
Wasserstoff	11·56	11·11
Sauerstoff	—	22·22
		100·00

Die gefundenen Werthe nähern sich sehr stark denen, die sich für den gesuchten Crotonylalkohol C_4H_8O berechnen. Auch der beobachtete Siedepunkt stimmt mit dem, der sich für diesen Alkohol erwarten lässt, überein. Man begreift nun auch leicht, dass dieser Alkohol, wenn er mit Normalbutylalkohol gemengt erhalten wird, wie es bei der Reduction des Crotonaldehydes der Fall ist, sich nicht durch Destillation davon trennen lässt, sondern ein ziemlich constant bei etwa 117—118° siedendes Product liefern muss, wie es in der That beobachtet wurde. Vollkommen rein ist aber der analysirte Crotonylalkohol noch nicht; vielmehr ist er wahrscheinlich mit circa 10% Butylalkohol verunreinigt, der entweder (was wir für das Wahrscheinlichere halten) in dem für die Reduction verwendeten Bromür schon enthalten war, oder aber bei der Reduction als Nebenproduct ent-

standen ist. Dass diese Verunreinigung wirklich vorhanden ist, lässt sich annähernd schon aus der obigen Analyse schliessen, noch sicherer aber ergibt es sich aus Bromirungsversuchen, die wir zu diesem Zwecke anstellten.

0·906 Grm. des analysirten Alkohols, vorsichtig bis zur beginnenden Färbung mit Brom versetzt, nahmen 1·778 Grm. davon auf (während sich für reinen Crotonylalkohol 2·013 Grm. Br berechnen). Daraus ergibt sich ein Gehalt von 88·3 Procent Crotonylalkohol in der untersuchten Substanz.

Bei einem zweiten Versuche nahmen 0·8744 Grm. desselben Alkohols, der aber diesmal in wässeriger Lösung angewandt wurde, 1·7184 Grm. Brom auf, entsprechend 88·43 Procent Crotonylalkohol.

Wir hoffen, dass es uns gelingen wird, sei es auf dem hier eingeschlagenen Wege, sei es mit Hilfe des im Folgenden zu beschreibenden Butenylglycerins den Crotonylalkohol rein zu erhalten und werden dann auf das Studium dieses Körpers zurückkommen. Man darf sich davon einen Beitrag zur Kenntniss der so interessanten Gruppe ungesättigter primärer Alkohole versprechen, von denen der Allylalkohol bisher der einzige Repräsentant ist.

Nur einige Versuche, die wir mit dem bei 117° siedenden Gemenge der beiden Alkohole, das durch Reduction des Crotonaldehydes erhalten wird, ausgeführt haben, sollen hier noch erwähnt werden, da sie einige Schlüsse auf die Eigenschaften des Crotonylalkohols gestatten.

Verhalten des Alkoholgemenges zu Jodwasserstoff oder Jod und Phosphor. Wir wollten versuchen, ob der in dem Gemenge enthaltene Crotonylalkohol durch die genannten Agentien in Crotonyljodür oder aber unter Wasserstoffaddition in ein Butyljodür (voraussichtlich secundäres) verwandelt würde. War das erstere der Fall, so durfte man erwarten, dass es gelingen werde, das Crotonyljodür von dem gleichzeitig aus Normalbutylalkohol entstandenen Jodür durch Überführung in eine feste Quecksilberverbindung zu trennen, ähnlich wie eine solche für Jodallyl bekannt ist.

Das bei 117° siedende Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol wurde in der Kälte mit gasförmigem HJ gesättigt,

im Dunkeln aufbewahrt, nach 2 Tagen neuerdings mit HJ gesättigt und der Einwirkung wieder 2 Tage Zeit gelassen. Die Flüssigkeit, die sich schon während des Einleitens gebräunt hatte, enthielt nun viel freies Jod und wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur Entfärbung versetzt. Das erhaltene farblose, schwere Öl, das durch Einwirkung von Jodwasserstoff unter Vermeidung jeder Erwärmung entstanden war, destillirte nach Waschen und Trocknen bei 124—129° und gab bei Ausführung der V. Meyer'schen Reaction sehr schön die rothe Färbung in alkalischer, dagegen die blaue in saurer Lösung. Dieses Verhalten, sowie der Siedepunkt, endlich die Abscheidung von Jod bei der Bereitung lassen mit Sicherheit schliessen, dass das gewonnene Product ein Gemenge von Normalbutyljodür mit secundärem Butyljodür ist, welches letztere an Stelle des Crotonyljodürs aus dem ungesättigten Alkohol entstanden ist, im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ \| \\ CH \\ CH_2OH \end{matrix} + 3\,HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH.J \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O + J_2.$$

Im Wesentlichen die gleichen Resultate erhielten wir als wir auf das bei 117° siedende Alkoholgemenge Jod und Phosphor einwirken liessen. Zwar trat ein an Jodallyl erinnernder Geruch auf, der auf die Bildung von Crotonyljodür hinweist, doch verschwand er, sobald erwärmt wurde und das erhaltene Jodür erwies sich wie oben als ein Gemenge von normalem und secundärem Butyljodür. Auch gab es mit Quecksilber keinerlei Verbindung. Wir halten es übrigens für möglich, dass bei Anwendung anderer Verhältnisse der reagirenden Substanzen es doch noch gelingen könnte, aus Crotonylalkohol durch Jod und Phosphor Crotonyljodür zu gewinnen, während Jodwasserstoff dazu nicht geeignet erscheint.

Butenylglycerin. Wir haben schon oben bei der Abscheidung des Butylalkoholes die Bedingungen angegeben, unter denen Butenylglycerin entsteht. Wenn man, wie dort beschrieben, das bei 117° siedende Reductionsproduct des Crotonaldehydes (Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol) mit Brom

sättigt, das Bromadditionsproduct mit überschüssigem Wasser am Rückflusskühler kocht, endlich $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt, so geht Normalbutylalkohol, begleitet von einem stechend riechenden aldehydartigen Körper, in das Destillat, während Butenylglycerin neben Bromwasserstoffsäure in Wasser gelöst im Destillationsrückstande verbleibt. Zur Beseitigung der Bromwasserstoffsäure wurde überschüssiges Bleioxyd eingetragen, damit gekocht, nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine gelblich gefärbte, sehr dicke Flüssigkeit, die durch Ausziehen mit absolutem Alkohol, in dem sie sich in jedem Verhältniss löst, von etwas unlöslich zurückbleibendem $PbBr_2$ getrennt werden konnte. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb wieder eine sehr dicke Flüssigkeit von rein süssem Geschmack, die bei einem auf 27 Mm. verringerten Drucke der Destillation unterworfen bei 172—175° (uncorr.) überging.

Die Destillation ist von einer nur sehr geringfügigen Zersetzung begleitet. Das destillirte Product stellte eine sehr schwach gelbliche, ausserordentlich dicke Flüssigkeit dar, die selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch, sondern nur zu einer glasartigen durchsichtigen Masse erstarrte. (Bekanntlich gelingt es auch beim gewöhnlichen Glycerin nur schwer, es zur Krystallisation zu bringen.) Die Analyse des durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrockneten Productes ergab Zahlen, die mit der Formel eines Butenylglycerins $C_4H_{10}O_3$ übereinstimmen.

0·1987 Grm. Substanz gaben 0·3325 CO_2 und 0·1725 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_{10}O_3$
Kohlenstoff	45·64	45·28
Wasserstoff	9·64	9·43
Sauerstoff	—	45·29
		100·00

Die Entstehung dieses Glycerins darf man sich wohl in der Weise denken, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHBr \\ CHBr \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} \\ HOH \\ HOH \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} \\ HBr \\ HBr. \\ \\ \end{array}$$

Darnach lässt sich der neue Körper als gewöhnliches Glycerin betrachten, indem 1 H aus der primären Alkoholkette CH_2OH durch CH_3 ersetzt ist. Auch drückt die obige Formel aus, dass das neue Glycerin 2 secundäre Alkoholketten neben einer primären enthält, während vom gewöhnlichen Glycerin gerade das Umgekehrte gilt.

Diese Betrachtung liefert den Schlüssel zur Erklärung der im ersten Augenblick befremdlichen Thatsache, dass das hier beschriebene Butenylglycerin einen etwas niedrigeren Siedepunkt zeigt als das bekannte Glycerin, für welches bei 12 Mm. Druck der Siedepunkt bei 179°5 angegeben wird. In ganz ähnlicher Weise und wohl aus demselben Grunde liegt der Siedepunkt des Butylenglycols $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH$ um circa 12° niedriger als der des Trimethylenglycols $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$, oder auch der Siedepunkt des Propylenglycols $CH_3.CHOH.CH_2OH$ niedriger als der des Äthylenglycols $CH_2OH.CH_2OH$.

Die folgenden, mit dem neuen Glycerin ausgeführten Versuche zeigen seine grosse Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Glycerin.

Triacetin des Butenylglycerins. 3 Grm. des obigen Glycerins wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid, in dem es sich leicht auflöste, in eine Glasröhre eingeschmolzen und durch 20 Stunden auf 150° erhitzt. Dann wurde das Rohr geöffnet und der bräunliche Inhalt destillirt, bis das Thermometer im Dampf 160° anzeigte. Die Destillation wurde nun Vorsichts halber bei einem auf 27 Mm. verringerten Druck [1] fortgesetzt und nunmehr

[1] Diese, sowie die meisten Vacuumdestillationen, wurde in der Weise ausgeführt, dass in den Kork des mit Kühler und weiterhin mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzten Destillirkolbens eine unten ausgezogene, beiderseits offene Thermometerröhre eingepasst war, die bis nahe auf den Grund reichte. In Folge dessen strich, sobald das Vacuum hergestellt war, fortwährend ein feiner Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit. Der Druck im Apparat wurde durch diese Disposition nur um wenige Millimeter erhöht, dagegen wurde aber das sonst so lästige Stossen ganz oder fast ganz vermieden.

ging das ganze Product bis auf einen sehr geringen theerartigen Rückstand bei 153—155° (uncorr.) über.

Das Destillat stellte eine wasserhelle, etwas dickliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von schwachem, aber angenehmem Geruche.

Die Analyse führte zur Formel des Butenyltriacetins, $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$.

0·3785 Grm. gaben 0·7139 CO_2 und 0·2379 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$
Kohlenstoff.....	51·44	51·72
Wasserstoff	6·98	6·90
Sauerstoff.....	—	41·38
		100·00

Eine weitere Bestätigung erhält diese Analyse und ihre Deutung durch eine Zersetzung des Triacetins, die wir mittelst überschüssigen Wassers im zugeschmolzenen Rohr vornahmen. 0·5202 Grm. Triacetin mit der 40fachen Menge Wasser durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt, lieferten 0·3966 Grm. freigewordener Essigsäure (durch Titration bestimmt) d. i. 76·24%, während sich theoretisch, bei Annahme vollständiger Zersetzung, 77·59% Essigsäure berechnen würden.

Wir haben endlich noch versucht, das Butenyltriacetin bei gewöhnlichem Drucke zu destilliren und haben uns überzeugt, dass es unzersetzt übergeht und bemerkenswerth constant siedet. Der aus der Calibrationstabelle und für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirte Siedepunkt wurde bei 261°8 gefunden bei dem auf 0° reducirten Bar. 740·2 Mm.

Nach Wurtz siedet das Triacetin des gewöhnlichen Glycerins bei 268°, also bei einer etwas höheren Temperatur, ganz entsprechend den oben bei Vergleichung der Siedepunkte der Glycerine selbst gemachten Beobachtungen.

Einwirkung von HJ auf Butenylglycerin. Nach Analogie mit dem gewöhnlichen Glycerin, welches mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure bekanntlich Isopropyljodür liefert, durfte man erwarten, aus dem hier beschriebenen Butenylglycerin,

wenn ihm die oben beigelegte Constitution zukommt, secundäres Butyljodür zu erhalten. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt.

Das Butenylglycerin scheidet mit rauchender Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte Jod aus. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohre wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen ein schweres Öl über, das bei 117—120° siedete und bei Vornahme der V. Meyer'schen Reaction die blaue Pseudonitrolfärbung gab. Auf essigsaures Silber bei Gegenwart von Eisessig wirkte es schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich ein, und entwickelte ein Gas (Butylen), welches von Brom absorbirt wurde und damit nach Entfernung des überschüssigen Broms ein schweres farbloses Öl (Butylenbromür) lieferte.

Aus alledem folgt, dass das Product der Einwirkung überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf Butenylglycerin secundäres Butyljodür ist.

Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix} + 5\,HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CHJ \\ CH_3 \end{matrix} + 3H_2O + 2J_2$$

Crotonyljodür aus Butenylglycerin. Bekanntlich liefert gewöhnliches Glycerin mit Jod und Phosphor Allyljodür, das jedoch meist mit Isopropyljodür gemengt erhalten wird. Um die Bildung des letzteren zu vermeiden, scheint es zweckmässig einen Überschuss von Glycerin relativ zu Jod und Phosphor in Anwendung zu bringen.

Wir versuchten nun, ob es gelinge, bei Beobachtung der angedeuteten Vorsicht, aus Butenylglycerin ein dem Jodallyl vergleichbares Crotonyljodür zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 5·7 Grm. trockenes Butenylglycerin mit 1·9 Grm. gepulverten Jods unter Erwärmen und Umschütteln gemengt und darauf, während ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat strich, 0·3 Grm. Phosphor in kleinen, sorgfältig getrockneten Stückchen allmälig eingetragen. Nach jedem Eintragen eines Phosphorstückchens wurde erwärmt, um

die Reaction herbeizuführen, die sich sonst in der Kälte nur sehr träge vollzieht.

Es ging etwas Wasser und ein schweres, gelbes Öl über, während ein Rückstand von harzartiger Beschaffenheit hinterblieb. Das gelbe Öl, das einen dem Jodallyl ähnlichen Geruch besass, wurde vom Wasser getrennt und, da es etwas Phosphor enthielt, so lange mit Jod versetzt, bis es gefärbt blieb, hierauf mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ging bei 131—133° vollständig über. Dieser hohe Siedepunkt, der nicht nur höher als der des secundären Butyljodürs, sondern selbst höher als der des normalen primären Butyljodürs liegt (gerade wie oben für den Crotonylalkohol ein etwas höherer Siedepunkt als der des normalen Butylalkohols beobachtet wurde), lässt keinen Zweifel, dass hier Crotonyljodür erhalten worden ist, und macht es zum Mindesten wahrscheinlich, dass diesem Körper die Formel

$$CH_3—CH==CH—CH_2J$$

zukommt, die ihn als ein primäres Alkyljodür, entsprechend dem früher beschriebenen Crotonylalkohol, erscheinen lässt.

Die Analyse des mittelst trockenen molecularen Silbers von etwas Jod befreiten Productes gab Zahlen, die ziemlich gut für Crotonyljodür C_4H_7J stimmen.

0·1868 Grm. Substanz gaben 0·181 CO_2 und 0·07 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_7J
Kohlenstoff	26·43	26·37
Wasserstoff	4·16	3·85
Jod	—	69·78
		100·00

Obgleich der hohe Siedepunkt und der scharfe Geruch hinreichende Bestätigung für die richtige Deutung dieser Analyse geben, wurde gleichwohl noch das Verhalten des gewonnenen Jodürs zu Quecksilber geprüft, da bekanntlich das Allyljodür in dieser Hinsicht ein von dem der gesättigten Jodüre ganz abweichendes Verhalten zeigt.

Das Crotonyljodür mit metallischem Quecksilber geschüttelt, erstarrte nach einigen Minuten zu einer festen gelben, noch von Quecksilberkügelchen durchsetzten Masse. Diese wurde in heissem 98procentigem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten des Filtrates rein weiss aus. Die Krystalle färbten sich jedoch rasch gelb und gaben bei der Analyse keine stimmenden Zahlen. Immerhin wird durch diese Versuche der Charakter des Jodürs als einer ungesättigten Verbindung bestätigt.

Einwirkung von Oxalsäure auf Butenylglycerin. Wir haben diesen wichtigen Versuch, der zu einem bequemen Verfahren führen kann, um vom Butenylglycerin zum Crotonylalkohol in ähnlicher Weise zu gelangen, wie man jetzt Allylalkohol aus gewöhnlichem Glycerin darstellt, bisher nur in kleinem Massstabe durchgeführt.

Wir gingen dabei in ganz ähnlicher Weise vor, wie es Tollens für gewöhnliches Glycerin empfiehlt, wendeten eine Oxalsäure an, die mit $^1/_2$ Procent Salmiak und $^1/_2$ Procent Kochsalz gemengt war, und trugen successive 1·25 Grm., 1 Grm., 0·75 Grm., 0·5 Grm. und wieder 0·5 Grm. dieser unreinen Oxalsäure in 5 Grm. trockenes Butenylglycerin ein. Nach jedem Eintragen von Oxalsäure wurde allmälig ansteigend bis etwa 255° erhitzt und dann vor dem Zusatz der nächsten Portion Oxalsäure wieder erkalten lassen. Die beobachteten Erscheinungen waren im Wesentlichen dieselben wie bei der Verarbeitung von gewöhnlichem Glycerin. Es entwickelte sich Kohlensäure und destillirte erst wässerige Ameisensäure, während bei den höheren Temperaturen eine klare, stechend riechende Flüssigkeit überging, die sich trübte und ölige Tropfen abschied, als sie in das wässerige Destillat herabfiel. Das gesammte, aus 2 Schichten bestehende Destillat wurde am Rückflusskühler mit Kalilauge gekocht, wobei der stechende Geruch verschwand, und darauf der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein Öl über, das abgehoben wurde, während eine zweite Partie Öl aus der wässerigen Schicht des Destillates, in der es gelöst war, durch wiederholte Destillation und Zusatz von Potasche abgeschieden werden konnte. Die beiden öligen Producte wurden vereint und mit geglühter Potasche getrocknet. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt von etwa 100° bis gegen 200°, und zwar erwiesen

sich die flüchtigeren Fractionen, die bis etwa 130° übergingen, bedeutend löslicher in Wasser, als die höher siedenden. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass dieselben zum grossen Theil aus Crotonylalkohol bestehen und beabsichtigen auf die hier beschriebene Reaction wieder zurückzukommen, um sie genauer zu studiren. Einstweilen sei noch erwähnt, dass die zwischen 115 und 130° destillirende Fraction, die die Hauptmenge darstellt, schon in der Kälte durch eine Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wird und dass dabei der charakteristische Geruch von Crotonaldehyd in unverkennbarer Weise auftritt.

Reduction des Crotonchlorals.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Nachdem wir die Erfahrung gemacht hatten, dass Crotonaldehyd bei seiner Reduction ein Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol liefert,[1] schien es von einigem Interesse, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den von Krämer und Pinner entdeckten, unter dem Namen Crotonchloral bekannten Körper zu untersuchen. Da dieser Körper, der als Trichlorbutyraldehyd betrachtet werden kann, zu den gesättigten Verbindungen gehört, so konnte man denken, hier einfachere Resultate als beim Crotonaldehyd zu erhalten, und wenn es überhaupt gelang, die Schwierigkeiten des Experimentes zu überwinden und eine vollständige Reduction durchzuführen, direct zum normalen Butylalkohol zu gelangen.

Die Methode, die wir zur Reduction des Crotonchlorals anwandten, war diejenige, die wir nach zahlreichen Versuchen als die zur Reduction des Crotonaldehydes geeignetste erkannt hatten. Demgemäss wurden je 25 Grm. Crotonchloral mit 100 Grm. Eisenfeile (Ferrum limatum) und 200 Grm. 50%ger Essigsäure zusammengebracht, und das Gemenge durch 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, zuletzt durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Als dann abdestillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen ein leichtes Öl über, das denselben Geruch wie das rohe Reductionsproduct des Crotonaldehydes besass, und von dem sich aus dem wässerigen Theile des Destillates durch eine Reihe von Destillationen noch eine zweite Partie gewinnen liess, die in dem Wasser gelöst gewesen war.

---

[1] S. die vorstehende Abhandlung.

Das gesammte ölige Reductionsproduct wurde nun zunächst mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch ein Theil gelöst wurde.

Die Bisulfitlösung, von dem unlöslichen Theile getrennt, wurde mit der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein leichtes Öl von starkem doch angenehmen Geruche über, das sich, nachdem durch fractionirte Destillation eine sehr kleine Menge höher siedender chlorhältiger Substanz davon getrennt worden war, als fast reiner Normalbutyraldehyd erwies. In der That siedete dieser Körper, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet und einige Male rectificirt worden war, bei 74—77° und reducirte feuchtes Silberoxyd unter Bildung eines Silberspiegels. Das gleichzeitig entstandene Silbersalz krystallisirte in warzenförmigen Aggregaten kleiner Nadeln, die 55,52% Silber enthielten. Silberbutyrat enthält 55,38% Ag. Ein Theil des Silbersalzes mit verdünnter Schwefelsäure destillirt gab ein saures Destillat, das zur Darstellung eines Calciumsalzes benützt wurde. Dasselbe erwies sich in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte, eine Eigenthümlichkeit, die bekanntlich der Normalbuttersäure zukommt und sie von Isobuttersäure unterscheidet. Es ist somit bewiesen, dass der in Natriumbisulfit lösliche Theil des Reductionsproductes im Wesentlichen Normalbutyraldehyd ist.

Der in Bisulfitlösung unlösliche Theil des Reductionsproductes wurde mit Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und dann davon abdestillirt. Es ging ein leichtes Öl über, nebst einer wässerigen Schichte aus der durch eine Reihe von Destillationen noch etwas darin gelöstes Öl gewonnen werden konnte. Das ölige Product wurde mit Potasche, später mit Kalk getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei ging die Hauptmenge bei 110—119° über und erwies sich als chlorfrei; viel kleiner war die Menge eines zweiten Körpers, der bei 157—160° siedete, und in dem wir 28,02% Chlor fanden. Wir haben diesen letzteren Körper, der wohl nicht rein erhalten wurde, nicht weiter untersucht. (Man könnte vielleicht an einen gechlorten Butylalkohol denken, dessen Entstehung leicht zu erklären wäre.)

Das oben erwähnte bei 110—119° aufgefangene Hauptproduct ging nach sorgfältiger Trocknung durch wiederholte

Destillation über Natrium fast vollständig bei 117—118° über. Trotz Constanz des Siedepunktes musste man jedoch nach den am Reductionsproducte des Crotonaldehydes gemachten Erfahrungen an die Möglichkeit denken, dass auch hier, sowie dort, ein Gemenge von Normalbutylalkohol $C_4H_{10}O$ mit einem ungesättigten Alkohol C_4H_8O (Crotonylalkohol) vorliegen könne. Ein Versuch, das erhaltene Product mit Brom zu behandeln, bestätigte diese Vermuthung, denn als wir langsam Brom zutropfen liessen, verschwand dieses vollständig in der Flüssigkeit, bis endlich ein letzter zufliessender Tropfen Gelbfärbung hervorrief.

Die Menge Brom, die bis zur Erreichung dieser Grenze verbraucht wurde, entsprach, nach der Gleichung:

$$C_4H_8O + 2Br = C_4H_8Br_2O$$

berechnet, einem Gehalte von 56% Crotonylalkohol in der bei 117—118° siedenden Flüssigkeit.

Als darauf das so erhaltene Bromadditionsproduct mit überschüssigem Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, lieferte es ein Destillat, welches Normalbutylalkohol neben einem stechend riechenden Körper enthielt, während im Rückstand, nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure ein süss schmeckender, dickflüssiger Körper (Butenylglycerin)[1] hinterblieb.

Man sieht aus vorstehender Darlegung unserer Resultate, dass, abgesehen von geringen Mengen chlorhaltiger Verbindungen, Crotonchloral bei Behandlung mit Eisen und Essigsäure genau dieselben Reductionsproducte liefert, wie Crotonaldehyd. Wahrscheinlich wird gleich zu Beginn der Reduction der Typus Crotonaldehyd wieder hergestellt, indem die zwei Atome (Cl_2 oder eventuell HCl), die sich bei Entstehung des Crotonchlorals aus Crotonaldehyd angelagert haben, wieder abgespalten werden.

Erst lange nach Abschluss unserer Versuche wurden wir gewahr, dass Sarnow[2] schon vor längerer Zeit die Reduction des Crotonchlorals untersucht und in seiner Abhandlung über Monochlorcrotonsäure erwähnt hat. Er gibt an, dass bei Ein-

---

[1] S. die vorstehende Abhandlung.

[2] Ann. d. Ch. u. Pharm. 164. p. 93.

wirkung von Zink und Salzsäure oder auch von Zinkstaub und Wasser vorzugsweise Monochlorcrotonaldehyd, der sich jedoch nicht rein erhalten liess, neben beträchtlichen Mengen Crotonaldehyd gebildet wird. Diese Resultate sind zwar von den unserigen verschieden, stehen aber keineswegs damit im Widerspruche, sondern zeigen nur, dass Sarnow gewissermassen auf halbem Wege stehen geblieben ist, indem er die Reduction nicht so weit geführt hat als wir. Der Unterschied dürfte wohl in der Verschiedenheit des angewandten Reductionsverfahrens begründet sein.

Über Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins.

Von Dr. **H. Weidel** und **A. Cobenzl.**

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Das hervorragende Interesse, welches die Körper der Pyridin-, respective der Chinolinreihe und deren Abkömmlinge für sich in Anspruch nehmen, lässt es wünschenswerth erscheinen, die Kenntniss dieser Körperklassen durch das Studium der Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte, sowie der Sulfosäuren zu erweitern, zumal von diesen ausgehend gerade die weittragendsten Aufschlüsse in Bezug auf die Constitution der Alkaloide zu erwarten sind, wenn durch Einführung von Seitenketten in den Chinolin-, beziehungsweise Pyridinkern neue Verbindungen erzielt werden.

Eine Untersuchung in dieser Richtung schien schon im Vorhinein vielversprechend, da die Möglichkeit, derartige Substitutionsproducte zu erzielen, durch die Arbeiten von Lubavin[1] und A. W. Hofmann[2] dargethan wurde.

Die Einwirkung der Halogene auf die genannten Körperklassen schien uns wenig Erfolg bringend, da hierbei voraussichtlich in erster Linie Additionsproducte zu erwarten waren, die verhältnissmässig schwieriger einer weiteren Bearbeitung zugänglich sind. Aus diesen und mehrfachen anderen Gründen haben wir unsere Studien mit Versuchen, Sulfosäuren herzustellen begonnen und wählten fürs Erste die Cinchoninsäure, um dann später an der Hand der gewonnenen Resultate, die weit mühsamer zu beschaffenden Körper der Pyridinreihe in ähnlicher Weise erfolgreich bearbeiten zu können.

---

[1] Annal. d. Chem. und Pharm., 155, 80.

[2] Berl. Ber. 1879, 988.

Im Nachstehenden wollen wir nun die Erfahrungen, welche wir bei der Cinchoninsäure zu machen in der Lage waren, mittheilen. Lubavin l. c. konnte durch 40 stündiges Erhitzen des Chinolins mit Vitriolöl eine Sulfosäure dieser Base gewinnen. Es war daher die Entstehung eine derartige Verbindung unter denselben Umständen auch aus der Cinchoninsäure zu erwarten. Allein wir konnten uns bald überzeugen, dass rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf diese Säure ist.

Die Darstellung einer Sulfocinchoninsäure gelingt jedoch leicht nach der von Barth und Senhofer[1] angegebenen Methode durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Phosphoranhydrid, oder aber auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure auf trockene Cinchoninsäure einwirken lässt.

Man wählt, wie wir durch Versuche festgestellt haben, mit Vortheil folgende Verhältnisse:

10 Grm. reiner wasserfreier Cinchoninsäure werden in einer Röhre mit 20 Grm. Phosphorsäureanhydrid und 20 Grm. Vitriolöl gemischt und nach dem Zuschmelzen während 6 Stunden auf 170—180° C.[2] erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach dem Abkühlen in eine zähe braungelbe, durchsichtige Masse verwandelt, die man nach dem Öffnen, wobei eine geringe Quantität schwefeliger Säure entweicht, in etwa 150 Cc. Wasser einträgt, hierbei findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Der Überschuss des Säuregemisches löst sich, während die selbst in heissem Wasser schwierig lösliche Sulfosäure herausfällt. Der grauweisse, fein krystallinische Niederschlag (A) wird, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, mittelst der Pumpe von der bräunlich gefärbten Mutterlauge (B) getrennt, und durch Nachwaschen mit Eiswasser von der Phosphorsäure und Schwefelsäure befreit.

Die Ausscheidung A wird nun behufs weiterer Reinigung zunächst aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die in grossen, glänzenden Krystallen ausgeschiedene Sulfosäure ist zwar noch

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1871, Juli-Heft.

[2] Die Bildung der Sulfosäure findet theilweise schon bei 120° C. statt, man erzielt jedoch bei Einhaltung der angegebenen Temperaturen das günstigste Resultat.

etwas braun gefärbt, aber ein zweimaliges Behandeln mit Thierkohle in verdünnter Lösung genügt um sie vollkommen farblos und rein zu erhalten.

Die Mutterlaugen B enthalten verhältnissmässig nur wenig von der Sulfosäure neben grossen Mengen von Phosphorsäure, Schwefelsäure und geringe Quantitäten unangegriffener Cinchoninsäure.[1] Die Trennung bewerkstelligt man am besten mit Barytwasser. Hiezu wird die, in viel Wasser gelöste Lauge in der Siedhitze mit diesem neutralisirt. Die, vom ausgeschiedenen phosphorsauren und schwefelsauren Baryt, welcher auch die färbenden Substanzen grösstentheils enthält, filtrirte Lösung wird auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit Bleizucker versetzt. Es scheidet sich nun nach einiger Zeit das sehr schwer lösliche Bleisalz (C) der Sulfosäure aus, während im Filtrate (D) die Cinchoninsäure zurückbleibt. Durch Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze kann die Sulfosäure gewonnen werden.

Aus dem Filtrate D wird das Blei und der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so, dass man durch Eindampfen den Rest der nicht in Reaction getretenen Cinchoninsäure wieder gewinnen kann.

Die Ausbeute an Monosulfocinchoninsäure ist sehr gut, denn wir erhielten über 70 Procent der theoretisch verlangten Menge.

Die Darstellung dieser Sulfosäure gelingt, wie wir Eingangs erwähnten, auch durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid[2] auf die Cinchoninsäure im geschlossenen Rohre. Hiezu ist zu bemerken, dass ein fünfstündiges Erhitzen genügt, um eine Ausbeute zu erzielen, welche der nach der andern Methode erhaltenen gleich ist. Die Bildung der Sulfosäure erfolgt theil-

---

[1] Die Cinchoninsäure verschwindet nicht, wenn die Röhren auch länger als sechs Stunden erhitzt werden. Steigert man aber die Temperatur, so wird allerdings der letzte Rest der Säure in die Sulfosäure umgewandelt, doch zersetzt sich dabei auch schon ein beträchtlicher Theil derselben.

[2] Die Firma N. Stark, in Prag, erzeugt Schwefelsäureanhydrid im Grossen. Da man von dieser Firma beliebige Quantitäten dieses Reagens beziehen kann, der lästigen Darstellung derselben daher überhoben ist, so arbeitet man, um grosse Mengen der Sulfosäure darzustellen, zweckmässigerweise nach der zweiten Methode.

weise schon bei 100° C. Die Aufarbeitung und Trennung von der auch in diesem Falle nicht in Reaction tretenden Cinchoninsäure wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die nach den beiden Vorschriften erhaltene Sulfosäure, welche wir, um sie von den sechs überhaupt möglichen Sulfosäuren der Cinchoninsäure zu unterscheiden als

α Sulfocinchoninsäure

bezeichnen wollen, erscheint in reinstem Zustande in vollkommen farblosen, durchsichtigen und wohlausgebildeten, starkglänzenden Krystallen, die dem triklinen System angehören.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und kann selbst nur durch längeres Kochen mit diesem allmälig in Lösung gebracht werden. Sie ist sowohl in kaltem als auch in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol unlöslich. Sie verträgt ziemlich hohe Temperaturen, ohne sich zu zersetzen, schmilzt und sublimirt nicht, verbrennt bei sehr starkem Erhitzen unter Rücklassung einer dichten Kohle.

Die α Sulfocinchoninsäure ist eine starke Säure, zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit. Sie besitzt einen anhaltenden, intensiv bitteren Geschmack. Ihre Lösung fällt Bleizucker weiss krystallinisch, essigsaures Kupfer bringt in einer concentrirten siedenden Lösung derselben einen licht grünen, schweren krystallinischen Niederschlag hervor. Durch salpetersaures Silber, Chlorcalcyum oder Chlorbaryum wird die Säure nicht gefällt.

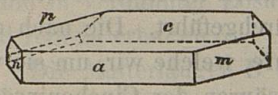
Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollkommen entweicht und kann, wenn man eine verdünnte Lösung langsam unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten lässt, in prächtig ausgebildeten Krystallen von bedeutender Grösse erhalten werden, welche Herr Dr. Březina so freundlich war, krystallographisch zu bestimmen. Er theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 2 \cdot 0470 : 1 : 0 \cdot 9954$.

$\alpha = 89° 33 \cdot 2$; $\beta = 98° 4 \cdot 7$; $\gamma = 92° 36 \cdot 5$.

Fig. 1.



Formen: $a\,(100)\,c\,(001)\,m\,(110)$ $n\,(1\bar{1}0)\,p\,(\bar{1}\bar{1}1)$ letztere einseitig.

Spaltbarkeit: q $(1\bar{1}1)$ vollkommen.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
am	$100 \cdot 110$	—	61°41′
an	$100 \cdot 1\bar{1}0$	—	65°49′
$m\bar{m}$	$110 \cdot \bar{1}10$	52°30′	52°30′
ac	$100 \cdot 001$	—	81°56′
mc	$110 \cdot 001$	86°29′	86°35′
cp	$001 \cdot \bar{1}\bar{1}1$	50°8′	50°25′
$p\bar{m}$	$\bar{1}\bar{1}1 \cdot \bar{1}10$	43°17′	43°20′
nq	$1\bar{1}0 \cdot 1\bar{1}1$	41°5′	40°51′
qc	$1\bar{1}1 \cdot 001$	45°14	45°43′
cn	$001 \cdot 1\bar{1}0$	—	86°18′
$\bar{a}p$	$\bar{1}00 \cdot \bar{1}\bar{1}1$	—	74°26′

Optische Orientirung: auf $q(1\bar{1}1)$ eine optische Axe mit sehr starker Axendispersion gegen die Ecke qac austretend, mit ρ gegen c. v gegen a.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

I. 0·4936 Grm. Substanz gaben 0·8628 Grm. Kohlensäure und 0·1251 Grm. Wasser.

II. 0·4166 Grm. Substanz gaben 0·7229 Grm. Kohlensäure und 0·1038 Grm. Wasser.

III. 0·4690 Grm. Substanz gaben 24·0 Cc. Stickstoff bei 22·5° C. und 756·8 Mm.

IV. 0·4016 Grm. Substanz gaben 19·9 Cc. Stickstoff bei 20·5° C. und 751·4 Mm.

V. 0·5917 Grm. Substanz gaben 0·5290 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0·6012 Grm. Substanz gaben 0·5423 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C	47·67	47·34	—	—	—	—
H	2·81	2·76	—	—	—	—
N	—	—	5·74	5·59	—	—
S	—	—	—	—	12·29	12·44

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Monosulfosäure berechnet sind, vollkommen überein

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$
C	47·50	47·43
H	2·78	2·76
N	5·66	5·53
S	12·43	12·35

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben Daten, die zeigen, dass die α Monosulfocinchoninsäure mit einem Molekül Wasser krystallisirt:

I. 0·5290 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0354 Grm. Wasser.

II. 0·6352 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0435 Grm. Wasser.

III. 0·3928 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0265 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2+H_2O$ verlangt
H_2O	6·69	6·84	6·75	6·64

Eine Anzahl von Salzen, die wir aus der Säure dargestellt haben, zeigen, dass dieselbe zweibasisch ist und bestätigen so die angegebene Formel. Saure Salze konnten wir nicht erhalten.

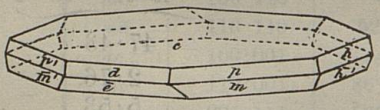
Kalisalz. Dasselbe wird durch genaues Absättigen einer Säurelösung mit Ätzkali nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in Form von feinen seideglänzenden Nadeln erhalten, die,

einmal abgeschieden, nur sehr schwer in Wasser löslich sind. Das Salz enthält 2 Kalium.

Ammonsalz. Das durch Auflösen der reinen Säure in verdünntem Ammoniak dargestellte Salz scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe in grossen, farblosen, stark glänzenden Krystalltafeln ab, welche in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol hingegen schwierig löslich sind.

Herr Dr. Březina theilt uns über die krystallographischen Verhältnisse dieser Verbindung Folgendes mit:

Fig. 2.



Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c =$ $= 1{\cdot}19 : 1 : 3{\cdot}53$; $\beta = 95° 14'$.

Formen: c (001) m (110) d (101) e ($\bar{1}04$) h (011) p (111).

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
cd	001·101	—	66°41′5″
ce	001·$\bar{1}$04	38°18′	37°31′
ch	001·011	74°8′	74°6′
$h\bar{h}'$	011·01$\bar{1}$	—	31°44
mm'	110·$\bar{1}$10	—	80°8′
mc	110·001	86°38′	86°54′
cp	001·111	74°32′	74°38′
pm	111·110	12°6′	12°13′
md	110·101	52°17′	52°10′

Optische Orientirung: Wegen vielfacher Zusammenwachsung der Krystalle nicht ermittelbar.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 100 entweicht. Es wurde für die Analysen bei 100° getrocknet, und gab folgende Zahlen:

I. 0·4171 Grm. Substanz gaben 0·6435 Grm. Kohlensäure und 0·1753 Grm. Wasser.

II. 0·2533 Grm. Substanz gaben 0·2056 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2936 Grm. Substanz gaben 38·1 Cc. Stickstoff bei 19° C. und 746·9 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_{10}H_5(NH_4)SNO_5$
C.....	42·08	—	—	41·81
H	4·67	—	—	4·53
S.....	—	11·17	—	11·15
N.....	—	—	14·65	14·63

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass das Ammonsalz mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·6707 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0776 Grm. Wasser.
II. 0·6241 „ „ „ „ „ „ 0·1775 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet auf $C_{10}H_5(NH_4)_2NSO_5+2H_2O$
H_2O.....	11·15	10·93	11·15

Kalksalz. Wird eine verdünnte kalte Lösung des eben beschriebenen Ammonsalzes mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Salz in kleinen, schwach glänzenden, zu Drüsen vereinigten Krystallnadeln aus, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Verbindung ist, einmal krystallisirt, nur sehr schwierig in Wasser löslich. Auch durch Absättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk wird das Salz beim Abdampfen in derselben Form gewonnen. Es enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 150° theilweise, vollständig aber erst bei 240° C. entweicht. Die analytischen Bestimmungen der bei 240°—260° C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·3998 Grm. Substanz gaben 0·0752 Grm. Kalk.

II. 0·3122 Grm. Substanz gaben 0·2398 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CaNSO_5$
Ca.....	13·42	—	13·75
S	—	10·75	11·00

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben:

I. 0·4639 Grm. Substanz verloren bei 240°—260° C. 0·0615 Grm. Wasser.

II. 0·3697 Grm. Substanz verloren bei 240°—260° C. 0·0498 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

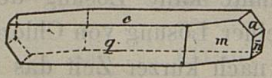
	I	II	$C_{10}H_9CaNSO_5+2^1/_2H_2O$
H_2O.....	13·26	13.47	13·39

Das **Barytsalz** wurde in derselben Weise gewonnen, wie das Kalksalz. Es scheidet sich beim Stehen aus der Lösung in harten, weissen, glänzenden Krystallkörnern aus, die, wenn die Lösung sehr verdünnt war, und das Verdunsten des Wassers langsam vor sich geht, eine beträchtliche Grösse erreichen; ihre krystallographische Bestimmung, welche Dr. Březina ausführte, ergab folgende Daten:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 3 \cdot 6890 : 1 : 1 \cdot 2303$.

Fig. 3.



$\alpha = 79°36·8$; $\beta = 96°44·4$; $\gamma = 92°48·5$

Formen: a (100) c (001) m(110) $n(1\bar{1}0)$ $q(\bar{1}11)$.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
am	100·110	—	73°29′
an	100·$1\bar{1}0$	—	76°40′
$m\bar{n}$	110·$\bar{1}10$	29°5′	29°47′
ac	100·001	83°40′	83°52′
mc	110·001	—	98°4′
nc	$1\bar{1}0$·001	—	78°29′
cq	001·$\bar{1}11$	—	58°28′
$q\bar{n}$	$\bar{1}11$·$\bar{1}10$	43°3′	43°8′

Optische Orientirung: Positive stumpfe Bisectrix nahe senkrecht zu c (001); Axenebene durch die Kante (100).(010) gelegt, bildet mit Kante $a\,c$ auf c einen Winkel von 54°, mit $c\,n$ von 48°.

Auch dieses Salz ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei bei 150° C. entweichen, das dritte aber erst bei sehr hoher Temperatur abgegeben wird.

Die Analysen der bei 260—280° C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·2620 Grm. Substanz gaben 0·1567 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·2991 Grm. Substanz gaben 0·1786 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5BaNSO_2$
Ba	35·19	—	35·33
S	—	8·20	8·25

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·5282 Grm. Substanz verloren bei 260—280° C. 0·0610 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_5BaNSO_5+3H_2O$
H_2O	11·55	11·22

Kupfersalz. Man erhält eine Kupferverbindung der α Sulfocinchoninsäure, wie wir erwähnten, durch Zugabe von essigsaurem Kupferoxyd zu einer concentrirten Lösung der Säure. Der ausfallende grüne, krystallinische Niederschlag ist jedoch nie von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da er eine Doppelverbindung des Kupfersalzes mit essigsaurem Kupfer zu sein scheint. Lässt man aber eine Lösung des Ammonsalzes, welche mit Kupferacetat versetzt ist, bei mässiger Temperatur stehen, dann scheiden sich mikroskopische, zu harten Krusten verwachsene Kryställchen des neutralen Kupfersalzes ab, die eine meergrüne Farbe besitzen. Das Salz ist auch, einmal abgeschieden, in Wasser kaum löslich und lässt sich daher gut waschen.

Die Analyse dieser bei 150°—160° C. getrockneten Krystallwasserhältigen Verbindung ergaben folgende Zahlen:

I. 0·3587 Grm. Substanz gaben 0·0907 Grm. Kupferoxyd.
II. 0·4093 „ „ „ 0·2937 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CuNSO_5$
Cu	20·18	—	20·06
S	—	9·87	10·19

Die Wasserbestimmungen stimmen auf die Formel des Salzes mit einem Molekül Wasser.

I. 0·3792 Grm. Substanz verloren bei 150°—160° 0·0205 Grm. Wasser.
II. 0·4471 Grm. Substanz verloren bei 150°—160° 0·0236 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CuNSO_5+H_2O$
H_2O	5·41	5·28	5·41

Bleisalz. Diese Verbindung scheidet sich in langen, feinen, seideglänzenden, zu kugeligen Massen vereinigten Nadeln ab, wenn man eine sehr verdünnte Lösung der Säure mit Bleizucker versetzt und einige Tage stehen lässt. In Wasser ist es kaum löslich. Eine Bleibestimmung des bei 200° C. getrockneten Salzes ergab:

0·2974 Grm. Substanz gaben 0·1962 Grm. schwefelsaures Blei.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_5PbNSO_5$
Pb	45·06	45·08

Das Bleisalz verliert bis auf 140° erhitzt, kein Wasser, von da an jedoch wird dieses allmälig abgegeben und ist erst bei 190° vollständig entfernt. Der Wassergehalt stimmt auf ein Molekül.

0·3147 Grm. Substanz verloren bei 200° 0·0122 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_5PbNSO_5+H_2O$
H_2O.....3·56	3·78

Die Sulfocinchoninsäure zeigt in ihren Reactionen in so weit Übereinstimmung mit den Sulfosäuren der aromatischem Verbindungen als sie die SHO_3-Gruppe durch OH bei der

Einwirkung von Ätzkali

ersetzen lässt. Es gelingt dieser Austausch dadurch, dass das Kalisalz der Säure mit concentrirtem alkoholischen Kali auf 200° erhitzt wird, oder aber auch durch Schmelzen mit dieser Base, welche Operation mit grosser Vorsicht durchgeführt werden muss, um einerseits tiefgehende Zersetzungen hintanzuhalten, anderseits gute Ausbeuten zu erzielen. Man verfährt zweckmässig, indem man 40 Grm. der Sulfosäure in die genau gewogene fünffache Menge (200 Grm.) Ätzkali, welche in beiläufig 750 Cc. Wasser gelöst sind, einträgt und rasch in einer Silberschale eindampft. Sobald das eigentliche Schmelzen beginnt, nimmt die Masse eine citronengelbe Farbe an, die bei weiterem Erhitzen in Chromgelb übergeht. Man setzt die Einwirkung so lange fort, bis eine herausgenomme Probe der Schmelze sich in Wasser leicht und vollständig löst und bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure lebhaft schwefelige Säure entwickelt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird rasch abgekühlt, die Schmelze in circa $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst und mit der zur Sättigung des Kalis entsprechenden, genau abgewogenen Menge Schwefelsäure, welche mit dem sechsfachen Gewichte Wasser verdünnt wurde, versetzt. Die Lösung ist nach dem Säurezusatz dunkel weingelb gefärbt und scheidet schon in der Wärme kleine glitzernde, röthlich gefärbte Krystalle ab, welche sich nach dem Abkühlen als sandiges Pulver zu Boden setzen. Nach ungefähr sechs bis acht Stunden sammelt man die Ausscheidung auf einem Filter und wäscht sie mit Wasser.

Die kleine Quantität der in Lösung gebliebenen Säure kann durch Abdampfen des Filtrates zur Trockne und Ausziehen mit siedendem Alkohol gewonnen werden.

Die auf diese Art abgeschiedene Oxycinchoninsäure wird zunächst aus siedendem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält sie dann in strohgelben, kleinen Prismen.

Diese Oxysäure ist schwierig zu reinigen, alle Versuche, die darauf abzielten, sie farblos zu erhalten, lieferten immer ein in seiner Farbe der Pikrinsäure ähnliches Product, so dass wir annehmen müssen, die Verbindung sei gelb gefärbt.

Die Reindarstellung, welche weder durch oftmaliges Entfärben mit Kohle, noch durch Behandlung mit Blei gelang, kann man am besten durch das basische Barytsalz bewerkstelligen. Zu diesem Ende wird die zweite Rohkrystallisation in Wasser suspendirt und in der Hitze durch Hinzugeben von kohlensaurem Baryt (das neutrale Barytsalz ist in Wasser leicht löslich) in Lösung gebracht. Nach dem Filtriren von dem Carbonat wird die stark verdünnte abgekühlte Lösung mit Barytwasser versetzt. Nun fällt entweder gleich, oder bei einigem Stehen ein in feinen Nadeln krystallisirender Niederschlag (I) des basischen Salzes, welches nach dem Trennen von der Lösung (II) und Waschen, in Wasser vertheilt und mit so viel Schwefelsäure in der Hitze versetzt wird als zur Abscheidung des Baryts nothwendig ist. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt scheidet meist, ohne eingedampft werden zu müssen, nach einiger Zeit lichtgelb gefärbte, anscheinend monokline kleine Prismen ab, die dann mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Das Filtrat II liefert auch noch, nach dem Entfernen des Baryums und Abdampfen eine gewissen Quantität der Säure, welche aber bedeutend weniger rein ist.

So dargestellt und gereinigt, bildet die α Oxycinchoninsäure ein lichtgelb gefärbtes Krystallpulver, das aus mikroskopischen glänzenden Prismen besteht, und welches sehr schwer in siedendem Wasser, Benzol etc. löslich ist. Etwas leichter vermag sie heisser Alkohol, Amylalkohol oder Eisessig in Lösung zu bringen. Beim Erhitzen für sich sublimirt zuerst ein kleiner Theil der Säure in gelben Nadeln, dann schmilzt der Rest. Ihr Schmelzpunkt, welcher im geschlossenen Röhrchen bestimmt wurde, liegt bei 254° bis 256° C. (uncorr.)

Die wässrige Lösung der Säure wird durch salpetersaures Silber gelb krystallinisch gefällt. Bleizucker bringt keinen Niederschlag hervor, wohl aber Bleiessig einen solchen, der im Überschusse des Reagens löslich ist. Eisenchlorid färbt eine verdünnte Lösung grün, welche Färbung auf Zusatz von kohlensaurem Natron in Schwärzlichgrün übergeht. Eisenvitriol verändert die Lösung nicht. Essigsaures Kupfer fällt aus der Lösung der Säure gelbgrüne Flocken.

Diese Säure verbindet sich, sowie die Cinchoninsäure, sowohl mit Basen als auch mit Säuren. Letztere Verbindungen sind jedoch ausserordentlich leicht zersetzlich. Sie enthält Krystallwasser, welches nur schwer bei 100°, vollkommen aber bei 105° C. entweicht. Die Analysen der bei dieser Temperatur getrockneten Verbindung ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2854 Grm. Substanz gaben 0·6654 Grm. Kohlensäure und 0·0908 Grm. Wasser.

II. 0·3021 Grm. Substanz gaben 0·7017 Grm. Kohlensäure und 0·1024 Grm. Wasser.

III. 0·3219 Grm. Substanz gaben 21·8° Cc. Stickstoff bei 18·7° C. und 751·96 Mm.

IV. 0·2916 Grm. Substanz gaben 19·4 Cc. Stickstoff bei 20° C. und 754 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C	63·59	63·36	—	—
H	3·53	3·77	—	—
N	—	—	7·71	7·56

α Oxycinchoninsäure verlangt:

	Gefunden im Mittel	$C_{10}H_7NO_3$
C	63·47	63·48
H	3·65	3·70
N	7·63	7·40

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, ein Molekül Wasser.

I. 0·3139 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0285 Grm. Wasser.
II. 0·3309 „ „ „ „ 105° 0·0288 „ „
III. 0·4201 „ „ „ „ 105° 0·0367 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{10}NH_7O_3+HO_2$
H_1O.....	9·07	8·70	8·74	8·69

Die Überführung der α Sulfocinchoninsäure in die entsprechende Oxysäure verläuft sehr glatt. Zu Folge der nahezu quantitativen Ausbeute lässt sich der Vorgang wohl durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6(SHO_3)NO_2}_{\alpha\text{ Sulfocinchoninsäure}} + 2KOH = \underbrace{C_{10}H_6(OH)NO_2}_{\alpha\text{ Oxycinchoninsäure}} + K_2SO_3 + H_2O$$

ausdrücken.

Die Salze dieser Säure, namentlich die neutralen, sind leicht zersetzlich, färben sich an der Luft dunkel, krystallisiren schlecht und werden selbst durch die geringsten Spuren von Eisen grünlich gefärbt. Zur Controle der angegebenen Formel haben wir dargestellt ein:

Neutrales Barytsalz. Es ist in Wasser leicht löslich und kann dem zufolge dargestellt werden, wenn die in Wasser suspendirte Säure in der Siedhitze mit kohlensaurem Baryt versetzt wird. Unter lebhafter Gasentwicklung tritt die Bildung des Salzes ein.

Die lichtgelbe Lösung wird beim Eindampfen immer dunkler und scheidet, sobald sie auf ein sehr kleines Volum gebracht wird, das Salz in krümmlichen Aggregaten aus, die selbst unter dem Mikroskope nur undeutlich krystallinische Structur zeigen. Das Salz ist in reinem Zustande von lichtgelber Farbe, wegen seiner Luftempfindlichkeit aber meist graugelb.

Eine Baryumbestimmung des zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab:

0·3473 Grm. Substanz geben 0·1596 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_6baNO_3$
Ba..... 27·01	26·70

Basisches Barytsalz. Dieses Salz wird in fast weiss gefärbten verfilzten Nädelchen, die schwach seideglänzend sind und meist einen Stich ins Gelbliche besitzen, erhalten, wenn man eine frisch bereitete Lösung des neutralen Baryumsalzes mit einer Ätzbarytlösung versetzt. Je nach der Concentration fällt die Verbindung entweder gleich, oder erst nach einiger Zeit aus. Es enthält Krystallwasser, welches bei 130° entweicht.

I. 0·2801 Grm. Substanz gaben 0·2012 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·3015 Grm. Substanz gaben 0·2145 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5BaNO_3$
Ba.....	42·24	41·83	42·15

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3145 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0344 Grm. Wasser.

II. 0·3371 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0368 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I	II	$C_{10}H_5BaNO_3+H_2O$
10·94	10·91	10·00

Silbersalze. Eine Silberverbindung der α Oxycinchoninsäure kann man gewinnen, wenn man zu einer verdünnten kalten wässerigen Lösung der Säure salpetersaures Silber hinzufügt. Es fallen dann aus der Flüssigkeit lichtcitronengelb gefärbte Flocken heraus, die nach kurzer Zeit sich in mikroskopische Nadeln verwandeln. Die Verbindung ist fast unlöslich und auch unempfindlich gegen Licht. Sie enthält Krystallwasser und ist eine Doppelverbindung der Säure mit dem neutralen Silbersalz, wie die Bestimmungen zeigen.

I. 0·2907 Grm. Substanz gaben 0·0638 Grm. Silber.

II. 0·2971 „ „ „ 0·0634 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6AgNO_3+C_{10}H_7NO_3$
Ag.....	21·95	21·34	22·26

Die lufttrockene Verbindung enthält ein Molekül Wasser. 0·3011 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0104 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{10}H_6AgNO_3+C_{10}H_7NO_3+H_2O$
H_2O.....	3·45	3·58

Eine zweite Silberverbindung lässt sich durch Fällen einer Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat darstellen. Das Salz besteht aus kleinen Nadeln, ist anfänglich gelblichweiss gefärbt, bräunt sich jedoch bei längerem Stehen. Eine Silberbestimmung der im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

0·5164 Grm. Substanz gaben 0·1838 Grm. Silber.

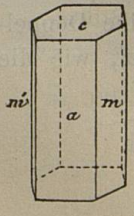
In 100 Theilen:

	$C_{10}H_6AgNO_3$
Ag.....	35·59	36·48

Die Oxysäure verbindet sich auch mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure etc. ebenso auch mit Platinchlorid. Doch sind die resultirenden Verbindungen leicht zersetzlich und werden selbst durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

Verbindung mit Salzsäure. Wird in kleinen, orangegelb gefärbten, stark glänzenden Nadeln erhalten, wenn eine Lösung der Säure in Salzsäure verdunstet wird. Die Salzsäure lässt sich durch Waschen mit Wasser vollkommen entfernen. Diese Verbindung kann auch in Krystallen von beträchtlicher Grösse erhalten werden, wenn man die ziemlich concentrirte Lösung derselben längere Zeit bei einer um 40° C. liegenden Temperatur stehen lässt.

Fig. 4.



Die krystallographischen, von Dr. Březina vorgenommenen Bestimmungen ergaben:

Krystallform: Monoklin.

Elemente: $a:b = 2·817:1$; $\beta = 107°4'$.

Formen: a (100) c (001) m (110).

Winkel:

		Rechnung	Messung
am	100·110	—	69°37′
mm′	110·$\bar{1}$10	40°45′	40°45′
ac	100·001	—	72°56′
cm	001·110	84° 8′	83°55′

Optische Orientirung wegen skelettartigen Baues nicht bestimmbar.

Die Salzsäureverbindung verliert theilweise die Salzsäure, wenn man sie erhitzt. Zur Chlorbestimmung musste daher die von der Lauge vollkommen befreite und an der Luft getrocknete Substanz verwendet werden. Sie ergab:

0·2957 Grm. Substanz gaben 0·1765 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_7NO_3+HCl+H_2O$
Cl.....	14·74	14·46

Salzsaure Platindoppelverbindung. Durch Eintragen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in eine Lösung der Oxysäure in Salzsäure und Eindampfen über Schwefelsäure scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelbes, in asbestähnlichen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz ab, welches mittelst einer porösen Thonplatte von der anhaftenden Lauge befreit wird, da ein Waschen oder Umkrystallisiren dieser Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit unthunlich ist. Durch Wasser ja selbst durch Salzsäure wird die Verbindung zerlegt. Sie enthält Krystallwasser, welches leicht entweicht.

Die Bestimmungen lieferten:

I. 0·4615 Grm. Substanz gaben 0·1161 Grm. Platin.
II. 0·2906 „ „ „ 0·3175 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_{10}H_7NO_3+HCl)_2+PtCl_4$
Pt.....	25·16	—	25·03
Cl.....	—	27·01	27·01

Die Wasserbestimmung lieferte:

I. 0·4872 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0257 Grm. Wasser.
II. 0·3119 „ „ „ „ „ 0·0164 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_{10}H_7NO_3+HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O.....	5·28	5·25	4·36

Die α Oxycinchoninsäure wird als solche auch durch den

Zerfall bei höherer Temperatur

charakterisirt. Erhitzt man dieselbe in einer Retorte, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil der Säure, der weit grössere schmilzt, geräth endlich in lebhaftes Schäumen und es destillirt ein gelb gefärbtes Öl, welches im Halse der Retorte erstarrt. Das einzige neben diesem entstehende Product ist Kohlensäure, wenn man von den minimalen Quantitäten des in der Retorte verbleibenden kohligen Rückstandes, der sich bei allen derartigen Operationen bildet, absieht. Die Reinigung des Reactionsproductes führt man, da es noch Oxysäure enthält, durch Wiederholung (5—6mal) der Destillation aus. Schliesslich erhält man ein bis zum letzten Tropfen farblos übergehendes Öl, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, krystallinisch erstarrt. Zum Überfluss haben wir das Product noch aus verdünntem Alkohol, in dem es namentlich in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich der neue Körper in schönen, langen, anscheinend prismatischen Nadeln aus, welche einen starken Glasglanz besitzen. Die Verbindung, die, wie zu erwarten, ein Oxychinolin, das sich im Sinne der Gleichung

$$\underset{\alpha\text{ Oxycinchoninsäure}}{C_{10}H_7NO_3} = CO_2+\underset{\text{Oxychinolin}}{C_9H_7NO}$$ bildet

und für welches wir den Namen α Chinophenol vorschlagen, besitzt in der Kälte einen schwachen, safranähnlichen Geruch, der in der Wärme stärker hervortritt, bei hoher Temperatur aber entschieden phenolartig wird. Der Geschmack ist bitter, hinterher brennend. Die Substanz schmilzt schon unter 100° und sublimirt

in schönen glänzenden, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz (im geschlossenen Röhrchen bestimmt) liegt bei 69—70° C. (uncorr.). Das Chinophenol löst sich nur schwierig im Wasser, beim Kochen ist es mit dem Dampfe desselben theilweise flüchtig.

Das beste Lösungsmittel für dasselbe ist Alkohol, es wird aber auch von Benzol, Äther, Chloroform etc. aufgenommen.

Die wässerige Lösung ist neutral, bringt in Bleizucker und Bleiessig eine Trübung hervor. Salpetersaures Silber fällt die Lösung des Chinophenols flockig weiss, der Niederschlag löst sich beim Erwärmen wieder auf. Setzt man zu dieser einen Tropfen Ammoniak zu und kocht, so tritt Abscheidung von Silber ein. Essigsaures Kupfer bringt einen grünen flockigen Niederschlag hervor, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Besonders empfindlich ist die Reaction gegen Eisenchlorid und Eisenvitriol. Ersteres färbt die Lösung intensiv grün (wie Brenzcatechin) auf Zusatz von kohlensaurem Natron aber geht die grüne Farbe in eine braungelbe über. Eisenvitriollösung ruft eine röthliche Färbung hervor, später tritt Abscheidung eines schwarzen Niederschlages ein.

I. 0·3049 Grm. Substanz gaben 0·8358 Grm. Kohlensäure und 0·1372 „ Wasser.

II. 0·2999 „ Substanz gaben 0·8186 Grm. Kohlensäure und 0·1281 „ Wasser.

III. 0·3422 „ Substanz gaben 31·4 CC. Stickstoff bei 20·9° C. und 733·8 Mm.

IV. 0·3269 Grm. Substanz gaben 28·1 CC. Stickstoff bei 23·9° C. und 749·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C.....	74·76	74·43	—	—
H.....	4·99	4·74	—	—
N.....	—	—	10·08	9·50

Diese Percentgehalte stimmen mit denen für die Formel C_9H_7NO berechneten vollkommen überein.

	Gefunden im Mittel	C_9H_7NO
C.....	74·58	74·48
H.....	4·86	4·82
N.....	9·79	9·65

Die Richtigkeit der Moleculargrösse konnten wir auch, da der Siedepunkt dieses Phenols bei 748 Mm. Barometerstand zwischen 257—260 gefunden wurde, durch eine Dampfdichte-Bestimmung, welche wir im Bleibade nach der Methode von V. Meyer ausgeführt haben, controliren.

0·0431 Grm. Substanz verdrängten 7·35 CC. Luft bei 21·8° C. und 756·5 Mm.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte

		Theoretisch für C_9H_7NO
D.....	5·05	5·04

Das α Chinophenol verbindet sich leicht mit Säuren, vermag aber auch mit Metallen Verbindungen zu erzeugen, doch besitzen diese Körper nicht solche Eigenschaften, die zu einer weiteren Untersuchung einladen. Wir haben uns mit der Analyse der ersteren begnügt.

Salzsäure-Verbindung. Dieselbe scheidet sich in faserigen, verfilzten, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, wenn eine Lösung des Phenols in Salzsäure verdunstet wird. Es ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0·1842 Grm. Substanz gaben 0·1520 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_9H_7NO+HCl$
Cl.....	20·41	19·56

Platindoppelverbindung. Wird die wässerige Lösung des salzsauren α Chinophenols mit Platinchlorid versetzt, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit hellgelb gefärbten, verfilzten, seideglänzenden feinen Nadeln, die nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, in derselben Form wieder erhalten werden. Sie ist in

Wasser oder verdünnter Salzsäure in der Kälte kaum, in der Hitze leicht löslich. Ihr Krystallwasser verliert sie schon bei 100°.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3998 Grm. Substanz gaben 0·1116 Grm. Platin.
II. 0·2815 „ „ „ 0·3487 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_9H_7NO+HCl)_2+PtCl_4$
Pt.....	27·96	—	28·10
Cl.....	—	30·62	30·32

Die lufttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0·4208 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0215 Grm. Wasser.
II. 0·3122 „ „ „ „ „ 0·0156 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_9H_7NO+HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O.....	5·11	5·00	4·87

Der Schwefelsäurerest kann bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Cinchoninsäure entweder in den Pyridin- oder in den Benzolkern eingetreten sein; die Frage, in welchen von beiden Kernen die Substitution stattgefunden hat, haben wir durch die

Oxydation der α Oxicinchoninsäure

mittelst übermangansauren Kali's entschieden. Falls der Ersatz des Wasserstoff im Pyridinkern stattgefunden hat, war eine Oxypyridintricarbonsäure zu erwarten, im anderen Falle war die als Oxycinchomeronsäure beschriebene Pyridintricarbonsäure zu gewärtigen.

Der Versuch ergab Oxycinchomeronsäure, für die, seit sie als Pyridintricarbonsäure[1] erkannt wurde, der Name wohl nicht recht passend ist, daher wir die Benennung Carbocinchomeronsäure vorschlagen.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 Grm. der trockenen α Oxycinchoninsäure wurden in verdünnter Kalilauge neutralisirt und auf ungefähr $1\frac{1}{2}$ Liter verdünnt.

---

[1] Weidel und Schmitt, Skraup, Hogewerff & Van Dorp.

Während die Lösung im Sieden ist, trägt man so lange partienweise übermangansaures Kali (der Gehalt der Chameleonlösung war vorher ermittelt worden) ein, bis dasselbe nicht mehr zersetzt wird. Der Verbrauch an diesem war im vorliegenden Falle 46·1 Grm. Die Theorie würde 44·5 Grm. verlangen, während für die Entstehung von $C_8H_5NO_7$ 50·1 Grm. Kaliumpermanganat erforderlich gewesen wären.[1]

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Braunstein haben wir genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und auf ein kleines Volum gebracht, hierauf die Säure mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag gab nach dem Zerlegen ein Filtrat, das bei angemessener Concentration die Säure abschied, welche mit Eisenvitriol eine blutrothe Reaction gab, kurz in allen Eigenschaften mit der Carbocinchomeronsäure übereinstimmte.

Die Identität der vollkommen gereinigten Säure wurde auch durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt.

I. 0·2772 Grm. Substanz gaben 0·4623 Grm. Kohlensäure und 0·0648 „ Wasser.

II. 0·2880 „ Substanz gaben 17·4 CC. Stickstoff bei 17·4° C. und 754·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_8H_5NO_6$
C.....	45·48	—	45·59
H.....	2·62	—	2·36
N.....	—	6·86	6·63

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

I. 0·3127 Grm. Substanz verloren bei 100 C. 0·0355 Grm. Wasser.

II. 0·3237 „ „ „ „ „ 0·0357 „ „

[1] Die Bildung einer Pyridintricarbonsäure aus Oxycinchomeronsäure müsste nach der Gleichung:

$$3C_{10}H_7NO_3 + 16KMnO_4 + 5H_2O = 16KHO + 16MnO_2 + 6CO_2 + 3C_8H_5NO_6$$

Oxycinchoninsäure — Pyridintricarbonsäure

erfolgen, während eine Oxypyridintricarbonsäure im Sinne des folgenden Schemas stattfinden müsste:

$$C_{10}H_7NO_3 + 6KMnO_4 + 2H_2O = 6KHO + 6MnO_2 + 2CO_2 + C_8H_5NO_7$$

Oxypyridintricarbonsäure.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_8H_5NO_6+1^1/_2H_2O$
H_2O.....	11·32	11·03	11·34

Aus dem Resultate des Oxydationsversuches lässt sich nun mit Bestimmtheit folgern, dass die α Sulfocinchoninsäure den Schwefelsäurerest, die α Oxycinchoninsäure und das α Chinophenol die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten müssen.

Nach der Körner'schen Chinolinformel sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren zu erwarten, von welchen jede wieder sechs Monosulfosäuren, respective Oxysäuren geben müsste.

Von den also möglichen 42 Oxychinolincarbonsäuren sind jetzt zwei bekannt, und zwar die Oxycinchoninsäure Königs[1] und unsere α Oxycinchoninsäure, wahrscheinlich jedoch ist nach einer Mittheilung Kretschy's[2] auch die Kynurensäure als eine solche Säure zu betrachten.

Die Verschiedenheit der Oxy- und α Oxysäure geht aus Folgendem hervor:

		Oxycinchoninsäure	α Oxycinchoninsäure
Krystallform		Kurze sternförmige oder lange feine verfilzte farblose Nadeln	Kleine seidenglänzende lichtgelb gefärbte Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.
Schmelzpunkt		279—280[3]	255—256
Verhalten gegen	Wasser	in siedendem Wasser schwierig löslich	In siedendem Wasser schwer löslich.
	essigsaures Kupfer	fällt ein grünlich weisses Kupfersalz, welches aus Wasser in hellgrünen Nädelchen krystallisirt	Fällt die Lösung der Säure in gelbgrünen Flocken.
	salpetersaures Silber	—	Bringt in der Lösung der Säure einen gelblich gefärbten krystallinischen Niederschlag hervor.
	Eisenchlorid	keine Farbenreaction	Erzeugt eine grüne Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron ins Schwärzliche übergeht.

[1] Berl. Ber. 1879. 99.

[2] Berl. Ber. 1879. 1673.

[3] Eine kleine Probe von Oxycinchoninsäure nach der Vorschrift Königs dargestellt, besass den angegebenen Schmelzpunkt.

Von den sieben verschiedenen Oxychinolinen, welche unter Kohlensäureabspaltung aus den 42 Oxysäuren hervorgehen müssen, ist die von uns als α Chinophenol bezeichnete Substanz der erste Repräsentant.

Wird auf die Monosulfocinchoninsäure neuerdings Schwefelsäureanhydrid bei 240° einwirken gelassen, so erfolgt die Bildung einer Disulfosäure, wie aus der Untersuchung eines Barytsalzes derselben hervorgeht. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung einer solchen Disulfosäure nicht stattfindet, wenn man die mit Cinchoninsäure, Phosphorsäureanhydrid und Vitriolöl gefüllten Röhren gleich anfangs bei dieser Temperatur behandelt.

Vielmehr entsteht hierbei als Hauptproduct die von uns beschriebene α Monosulfocinchoninsäure, daneben bildet sich eine von dieser verschiedene, in Wasser leicht lösliche Säure von gleicher Zusammensetzung.

Die Bearbeitung dieser letzteren, sowie die der Disulfosäure und der vom Pyridin sich ableitenden Sulfosäuren behalten wir uns vor.

Fasst man die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cinchoninsäure bei 180° entsteht die α Monosulfocinchoninsäure.
2. Durch Auswechslung des Schwefelsäurerestes gegen die OH-Gruppe entsteht eine Oxycinchoninsäure.
3. Die Oxycinchoninsäure spaltet bei hoher Temperatur Kohlensäure ab und gibt ein Oxyproduct des Chinolins das α Chinophenol.
4. Der Eintritt der Sulfogruppe in die Cinchoninsäure erfolgt im Benzolkern, da die α Oxycinchoninsäure bei der Oxydation eine Pyridintricarbonsäure liefert.

Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols.

Von **L. Barth.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Bekanntlich hat vor circa zwei Jahren Herr Dr. Max Gruber[1]) in meinem Laboratorium die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Protokatechusäure eingehend studirt, und ist zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dass sich neben verschiedenen Nitroproducten, Kohlensäure und Oxalsäure, bei dieser Reaction eine merkwürdige, sehr sauerstoffreiche und wenig beständige Säure bilde, die Carboxytartronsäure genannt wurde, und deren Abscheidung vornehmlich in Form des schwerlöslichen sauren Natronsalzes gelang. Durch sorgfältige und wiederholte Untersuchungen wurde festgestellt, dass ihr die Formel $C_4H_4O_7$ zukomme, dass sie dreibasisch, und das saure Natronsalz derselben nach $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ zusammengesetzt sei. Beim Erhitzen dieses letzteren Salzes spaltete sich glatt Kohlensäure ab und es entstand neutrales tartronsaures Natron.

Die Bildung einer dreibasischen Säure mit vier Kohlenstoffatomen aus Protokatechusäure war eine auffallende Erscheinung, und mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Benzolformel nur dann leicht zu erklären, wenn man die Annahme machte, es werde bei der genannten tief greifenden Reaction die Carboxylgruppe der aromatischen Säure nicht abgespalten. Diese Annahme schien mir so unwahrscheinlich, dass ich den Versuch nicht für überflüssig hielt, auch das Brenzkatechin in analoger Weise mit N_2O_3 zu behandeln, weil bei diesem durch Kohlensäureverlust aus der Protokatechusäure entstehenden Dihydroxyl-

---

[1] Sitzb. d. Wien. Akad. Bd. LXXIX. II. Abth. Jänner-Heft 1879.

benzol, die Carboxylgruppe der genannten Säure in Bezug auf die Bildung von Carboxytartronsäure nicht mehr in Betracht gezogen werden konnte. Entstand letztere auch aus Brenzkatechin, so war experimentell bewiesen, dass das Carboxyl bei der Entstehung von Carboxytartronsäure keine Rolle spiele, letztere also aus einem Benzolderivate ohne kohlenstoffhältige Seitenkette sich bildete.

Der Versuch hat nun gezeigt, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Brenzkatechin in analoger Weise, wie dies Gruber bei der Protokatechusäure beobachtete, Carboxytartronsäure erzeugt wird.

Die Ausführung der Reaction geschieht ganz ähnlich wie in der Eingangs citirten Abhandlung angegeben ist, nur fand ich es vortheilhaft, mit geringeren Quantitäten (circa 8 Grm. Brenzkatechin in 100—120 Cc. Äther gelöst) zu arbeiten. Das salpetrigsaure Gas passirte zunächst eine leere Flasche, bevor es in die eisgekühlte, ätherische Lösung eintrat. Der Kolben, in dem sich letztere befand, war mit einem zweiten verbunden, in dem sich starkes Barytwasser in genügender Menge befand, und von da wurde das entweichende Gas in Wasser geleitet, in einer Weise, die auch das Auffangen desselben in Cylindern gestattete. Bemerkenswerth ist, dass auch bei sehr raschem Strome der braunrothen, salpetrigen Dämpfe, das aus der relativ unbedeutenden, kaum 3—4 Cm. hohen ätherischen Lösung austretende Gas stets vollkommen farblos ist, die Umwandlung desselben also momentan und quantitativ eine vollständige ist.

Die Farbe der Lösung geht alsbald ins Bräunliche über, nach längerem Einleiten wird sie tief dunkelbraun, und am unteren Ende des Zuleitungsrohres finden sich nach einiger Zeit braunschwarze Massen ausgeschieden. Das Barytwasser bleibt anfangs klar, später beginnt es sich etwas zu trüben, aber erst nachdem die Einwirkung der salpetrigen Säure über eine Stunde gedauert hat, findet eine reichlichere Ausscheidung von kohlensaurem Baryt statt. Letztere vermehrt sich dann zusehends, und wenn nach etwa zwei- und einhalb- bis dreistündigem Einleiten die Operation unterbrochen wird, so sind sehr beträchtliche Mengen dieses Salzes gebildet. Offenbar tritt erst in dieser Phase hauptsächlich die Sprengung des aromatischen Kernes ein.

Ein äusseres Merkmal für die Beendigung der Reaction ist in diesem Falle ebenso wenig wie in dem analogen bei der Protokatechusäure zu bemerken, und es konnte nur beiläufig und empirisch obengenannte Zeitdauer des Versuches bestimmt werden, bei der erfahrungsgemäss die reichste Ausbeute erhalten wurde. Diese Zeit ist natürlich abhängig von der Menge des eingeleiteten salpetrigsauren Gases, und bezieht sich im angegebenen Falle und für die genannte Brenzkatechinmenge auf Anwendung eines continuirlichen, ziemlich starken Stromes. Das entweichende Gas ist, wie gesagt, vollkommen farblos, und besteht, abgesehen von etwas mitgerissenem Ätherdampfe, nur aus Stickoxyd. Nach Unterbrechung des Einleitens wird die ätherische Lösung mit circa dem dreifachen Volumen, in Eis gekühlten Wassers ausgeschüttelt, wobei massenhaft salpetriges Gas entweicht, der Äther mittelst des Scheidetrichters von der entstandenen braunen, wässerigen Lösung getrennt, und letztere, wenn nöthig, zur Entfernung geringer Mengen schmieriger, dunkler Flocken durch ein Leinwandfilter gegossen. Sodann wird ebenfalls in Eis gekühlte Sodalösung zugesetzt, bis die Reaction der Flüssigkeit nur mehr schwach sauer ist. Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines pulverigen, krystallinischen Niederschlages, der nach etwa fünfzehn Minuten auf einem Filter gesammelt und gut mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Es ist schwer, denselben vollkommen weiss zu erhalten. Gewöhnlich zeigt er einen Stich ins Gelbliche, nur bei weniger gut gelungenen Operationen ins Bräunlichgelbe. Durch langes Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wird er namentlich im ersteren Falle fast vollkommen weiss, während sich die Schwefelsäure gelb färbt, ein Zeichen, dass die Verunreinigung von einer flüchtigen organischen Substanz herrührt.

Die äusseren Eigenschaften, sowie die Analyse zeigten, dass er das von Gruber beschriebene saure Natronsalz der Carboxytartronsäure ist.

I. 0·3306 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2192 Grm. Kohlensäure und 0·0990 Grm. Wasser.

II. 0·4706 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2499 Grm. Natriumsulfat.

III. 0·5108 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2739 Grm. Natriumsulfat.

	In Procenten gefunden			Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7+3H_2O$
	I	II	III	
C	18·10			18·32
H	3·32			3·05
Na	—	17·20	17·37	17·55

Suspendirt man das Salz in Wasser und erwärmt, so beginnt bei etwa 60° die Entwicklung feiner Bläschen von Kohlensäure und die Zersetzung vollendet sich in kurzer Zeit, ohne dass die Temperatur über 80° gesteigert werden müsste, unter starkem Schäumen, während zugleich eine klare Lösung entsteht. Diese mit etwas Thierkohle geschüttelt, filtrirt und eingedampft, erstarrt zu einer farblosen Gallerte. Beim weiteren Trocknen bei 140°—150° erhält man ein weisses Salz — tartronsaures Natron.

0·4018 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·3511 Grm. schwefelsaures Natron.

In Procenten gefunden	Berechnet für $C_3H_2Na_2O_5$
Na 28·31	28·04

Fällt man die entfärbte Lösung des tartronsauren Natrons mit Bleiacetat, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und concentrirt im Vacuum, so erhält man nach gehöriger Concentration eine Ausscheidung von farblosen, verwachsenen, kleinen Prismen, die alle Eigenschaften, Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der Tartronsäure zeigen.

0·3301 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3612 Grm. Kohlensäure und 0·0972 Grm. Wasser.

In Procenten gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_5$
C 29·84	30·00
H 3·27	3·33

Beim Erhitzen über 100° gibt die Säure nochmals Kohlensäure und Wasser ab, und hinterlässt das bekannte Glycolid.

In einem Falle wurde auch die beim Erwärmen mit Wasser sich aus dem carboxytartronsauren Natron entwickelnde Kohlensäure quantitativ bestimmt.

1·3492 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2256 Grm. Kohlensäure.

	In Procenten gefunden
CO_2	16·72

Nach der Zersetzungsgleichung: $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O = C_3H_2Na_2O_5 + CO_2 + 3H_2O$ berechnen sich 16·79 Procent Kohlensäure.

Wie man sieht, stimmen sämmtliche analytische Daten vollkommen mit denjenigen überein, welche Gruber bei seinem aus Protokatechusäure erhaltenen Producte gefunden hat.

Für die Aufstellung obiger Formel war ausser dem analytischen Befunde, die Zersetzung des Salzes in höherer Temperatur, speciell die Abgabe der, nach der angenommenen Zusammensetzung erforderlichen Menge von Kohlensäure und Wasser, und die Hinterlassung der entsprechenden Quantität neutralen tartronsauren Natrons massgebend.

Da es Gruber nicht gelungen war, ein anderes Salz der Carboxytartronsäure darzustellen, so konnte der Einwand erhoben werden, das sogenannte carboxytartronsaure Natron sei ein Doppelsalz von saurem kohlensauren und saurem tartronsauren Natron mit zwei Mol. Wasser. Eine solche Doppelverbindung musste bei der Analyse und bei der Zersetzung in der Wärme genau dieselben Zahlen liefern, wie die genannte Verbindung, denn: $C_3H_3NaO_5 + CHNaO_3 + 2H_2O = C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ und nach der Zerlegung konnte nur neutrales tartronsaures Natron übrig bleiben.

Ich habe nun zwei Versuche angestellt, welche klar beweisen, dass dieser Einwand nicht stichhältig ist, dass vielmehr das oben genannte Salz wirklich das einer eigenthümlichen Säure, der Carboxytartronsäure sei.

Zunächst wurde eine Lösung von saurem tartronsauren Natron hergestellt durch Vermischen von neutralem Salz mit der berechneten Menge freier Säure. Dieser in Eis gekühlten Lösung wurde nun eine entsprechende Quantität von doppeltkohlensaurem Natron, in eiskaltem Wasser gelöst, zugesetzt, und das Ganze in der Kälte stehen gelassen. Es trat hiebei, auch nach stundenlangem Stehen, nicht die geringste Trübung oder gar Ausscheidung eines Niederschlages ein.

Dann wurde probeweise die wässerige Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes statt mit kohlensaurem Natron, mit verdünntem, reinen Ätznatron beinahe neutralisirt, und dabei in gleicher Weise wie früher mit Sodalösung, die krystallinische Ausscheidung von carboxytartronsaurem Natron erhalten. Es ist dabei nur zu bemerken, dass man mit dem Zusatze von Ätznatron sehr vorsichtig sein muss, denn schon ein geringer Überschuss desselben verhindert die Fällung; leichter und sicherer entsteht diese bei Anwendung des Carbonats. Eine Natronbestimmung zeigte die Identität.

0·4954 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2640 Grm. Natriumsulfat; d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$
Na	17·26	17·55

Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich in der Regel über 40 Proc. des verwendeten Brenzkatechins, an wasserhaltigem carboxytartronsauren Natron, manchesmal 50, und einmal sogar 56 Procent.

Ich habe mich ferner bemüht, das Salz zu trocknen, um weitere Beweise für die Richtigkeit der angeführten Formel zu sammeln. In der That gelingt es durch tagelanges Erwärmen bei 80—90° zwei Mol. Wasser zu entfernen, während das dritte, fester gebunden, noch zurückbleibt.

0·4875 Grm. über SH_2O_4 getrockneter Substanz verloren bei 80°—90° 0·0697 Grm. Wasser.

	Gefunden in Procenten	Berechnet für 2 Mol.
H_2O	14·31	13·74

0·4160 Grm. der so getrockneten Substanz gaben 0·2657 Natriumsulfat.

Gefunden in Procenten	Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7 + H_2O$
Na....20·65	20·35

Erhitzt man dann höher, so beobachtet man eine langsam fortschreitende, weitere Abnahme des Gewichtes. Dieses bleibt endlich nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° constant. Dabei zeigte es sich, dass schon vollständige Zersetzung eingetreten war. Der Rückstand ist reines, neutrales tartronsaures Natron.*) Die gefundenen Zahlen dienen als Beleg.

0·4203 Grm. ursprünglichen Salzes verloren bei 120° durch circa 10 Stunden getrocknet 0·1560 Grm.

Gefunden in Procenten	Berechnet nach der Gleichung $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O = C_3H_2Na_2O_5 + CO_2 + 3H_2O$
$CO_2 + 3H_2O$.....37·12	37·40

Dieselbe Substanz hinterliess 0·2643 Grm. Rückstand. Nach obiger Gleichung müsste derselbe betragen 0·2631 Grm.

Dieser Rückstand erwies sich in der That als trockenes tartronsaures Natron, denn er lieferte 0·2259 Grm. SNa_2O_4, d. i. in Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_2Na_2O_5$
Na....27·66	28·05

Ich habe oben erwähnt, dass das aus Brenzkatechin erzeugte carboxytartronsaure Natron nicht ganz weiss erhalten werde, sondern auch bei gelungenen Operationen einen Stich ins Gelb-

*) Erhitzt man im Wasserbade, also bei circa 99°, so geht zuerst ebenfalls Wasser fort, aber nach mehrtägigem Trocknen beträgt die Gewichtsabnahme, ohne dass irgend eine scharfe Grenze beobachtet werden konnte, mehr als für 3 Mol. Wasser berechnet ist und nach mehrwöchentlicher Dauer des Versuches, besteht der Rückstand ebenfalls nur mehr aus tartronsaurem Natron.

liche besitze, ja nach Umständen auch noch etwas dunkler gefärbt sei. Nach mehrfachen Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, nach welchem auch unreines Salz schnell und vollkommen gereinigt, und in ganz farblosen mikroskopischen Prismen erhalten werden kann.

Man suspendirt zu dem Behufe das ursprüngliche, gefärbte Salz in Wasser von nahe 0°, und fügt dann vorsichtig kalte, verdünnte Salzsäure unter Umrühren hinzu, bis die Auflösung erfolgt ist. Dabei entweicht keine Spur von Kohlensäure. Man filtrirt dann rasch in der Kälte von geringen Mengen bräunlichgelber Flocken und neutralisirt das sehr wenig gefärbte Filtrat wieder annähernd mit Sodalösung. Sofort beginnt die Abscheidung des schwerlöslichen Natronsalzes, die nach kurzer Dauer beendet ist. Der Niederschlag, filtrirt und gewaschen, ist rein weiss und zeigt über Schwefelsäure getrocknet genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindung.

0·4777 Grm. Substanz gaben 0·2557 Grm. SNa_2O_4;

Gefunden in Procenten	Berechnet
17·34	17·55

Nach diesen Erfahrungen musste die reine Carboxytartronsäure auch in kalter wässeriger Lösung neben Salzsäure, wenigstens durch einige Zeit haltbar sein, und darauf gestützt versuchte ich die Darstellung eines Barytsalzes, die auch wirklich gelang.

Neutraler carboxytartronsaurer Baryt. Befolgt man das zur Reinigung des Natronsalzes beschriebene Verfahren, neutralisirt aber die salzsaure Lösung bei Luftabschluss mit klarem Barytwasser, so fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag heraus, der ebenfalls bei möglichstem Abschlusse der Luft filtrirt und gewaschen wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird er pulverig und erscheint unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch. Trocknet man denselben bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, so hat er die Zusammensetzung $C_4Hba_3O_7 + 1^1/_2H_2O$.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·2494 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1148 Grm. Kohlensäure und 0·0268 Grm. Wasser.

II. 0·3246 Grm. Substanz gaben 0·2908 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2520 Grm. Substanz gaben 0·2234 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden in Procenten			Berechnet für $C_4Hba_3O_7 + 1^1/_2H_2O$
	I	II	III	
C	12·55	—	—	12·20
H	1·19	—	—	1·01
Ba	—	52·68	52·25	52·22

Dieses Salz verliert bei höherer Temperatur weiter getrocknet sehr allmälig Wasser, erst nachdem es durch zwei Tage bei 215—220° erhalten worden war, blieb das Gewicht vollkommen constant. Die Wägungen des so getrockneten Salzes müssen im verschlossenen Röhrchen ausgeführt werden, da dasselbe ungemein leicht und rasch Wasser anzieht. Die Analyse zeigte, dass es die wasserfreie Verbindung ist.

0·3320 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 210—220° 0·0218 Grm. Wasser.

	Gefunden in Procenten	Berechnet für $1^1/_2H_2O$
H_2O	6·57	6·86

I. 0·3102 Grm. des bei 220° getrockneten Salzes gaben 0·1530 Grm. Kohlensäure und 0·013 Grm. Wasser.

II. 0·2705 Grm. des bei 220° getrockneten Salzes gaben 0·2594 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden in Procenten		Berechnet für $C_4HBa_3O_7$
	I	II	
C	13·45	—	13·10
H	0·49	—	0·27
Ba	—	56·38	56·07

Die Gewinnung des beschriebenen Barytsalzes in reiner Form aus der wässerigen Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes

war nicht möglich, weil diese Lösung stets neben Carboxytartronsäure etwas Oxalsäure enthält.

Versuche, andere Salze der Carboxytartronsäure zu erhalten, waren bisher ohne Erfolg. Leitet man trockenes Ammoniak über das saure Natronsalz, so findet auch nach mehreren Stunden keine Gewichtszunahme statt, das Natronsalz ist vollständig unverändert geblieben. Ein neutrales Natronsalz darzustellen, versuchte ebenfalls schon Gruber durch Lösen des sauren Salzes in Natronlauge. Dies gelang ihm in der Kälte nicht und daher wurde der Versuch als gescheitert betrachtet. Ich habe meinestheils gefunden, dass das unlösliche Natronsalz sich bei Zimmertemperatur in reiner, mässig starker Natronlauge nach einigen Stunden, besonders wenn man hie und da schüttelt, ganz klar auflöst. Fällt man diese Lösung, die natürlich keine Kohlensäure aus der Luft angezogen haben darf, mit einem Überschuss von absolutem Alkohol, so fällt ein voluminöser Niederschlag heraus. Von seiner Analyse wurde jedoch abgesehen, da mich ein specieller Versuch belehrte, dass in der alkalischen Lösung kein carboxytartronsaures Salz mehr enthalten sei. Säuert man diese, nachdem sie in Eis gestellt war, vorsichtig mit verdünnter, kalter Salzsäure an, so beobachtet man niemals die Ausscheidung des ursprünglichen sauren Salzes, ebenso wenig, wenn man eine stärker angesäuerte Lösung mit Soda wieder beinahe neutralisirt. Die Carboxytartronsäure muss also unter der Einwirkung überschüssigen, wässerigen Ätznatrons schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden. In welcher Weise, kann ich allerdings vorläufig nicht angeben.

Trotzdem scheint mir durch Gruber's und meine Untersuchungen die Existenz dieser unbeständigen, sauerstoffreichen Verbindung, die nach der gewöhnlichen Nomenclatur als eine vieratomig-dreibasische Säure, also als eine niedrigere Homologe der Citronensäure anzusprechen ist, hinreichend festgestellt.

Fasst man nun die Bildung einer 4 Kohlenstoffatome enthaltenden, dreibasischen Säure, deren Constitution nicht

zweifelhaft sein kann, aus Brenzkatechin ins Auge, so bieten sich zur Erklärung dieser Bildung nur zwei Annahmen.

1. Der Benzolkern wird durch die fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure gesprengt, ein Rest von C_3 nimmt am mittleren C-Atome noch ein C-Atom auf, und zugleich werden alle Endkohlenstoffe in Carboxyle verwandelt. [1]) Es müsste also die Bildung der Carboxytartronsäure durch einen Aufbau aus einfacheren Resten, mit einem Worte, durch eine Synthese geschehen, während doch der ganze Process ein deutlicher Zersetzungsprocess ist, wie die massenhafte Bildung von Kohlensäure und auch das Auftreten der Oxalsäure beweist. Die Synthese müsste sich unter ungünstigen Bedingungen, bei einer dem Nullpunkte nahen Temperatur und ohne die unterstützende Anwesenheit einer Base vollziehen, und es erscheint mehr als unwahrscheinlich, dass sich ein so labiler, leicht zersetzlicher Körper unter diesen Verhältnissen, erst aus Bruchtheilen zusammensetze. Synthesen dieser Art sind bis jetzt wenigstens nicht bekannt. Oder aber:

2. Der Benzolkern zerfällt, aber das mittlere Kohlenstoffatom, welches mit drei andern durch Oxydation in Carboxyle verwandelten Kohlenstoffatomen verbunden ist, hat diese Bindungen schon im Benzolkern; die Carboxytartronsäure ist ein Zwischenproduct, dessen Bildung unter der fortgesetzten, oxydirenden Einwirkung der salpetrigen Säure leicht erklärlich ist, sie wird nicht durch Aufbau, sondern durch Abbau erzeugt, und nur so, scheint mir, lässt sich ihre Entstehung ungezwungen deuten.

Nimmt man aber im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden an, so folgt aus den bekannten Thatsachen, dass man diese Annahme auch für die anderen fünf Atome machen muss dass im Benzol also nicht drei doppelte und drei einfache, sondern neun einfache Bindungen vorhanden sind, mit einem Wort, dass wir die Ringformel verlassen, und zur sogenannten Prismenformel, oder einer anderen, dieselben Bedingungen, wie letztere, erfüllenden, übergehen müssen.

---

[1] Es ist selbstverständlich, dass man auch sagen könnte, von dem Rest, der 3 C-Atome enthält, werden die Endkohlenstoffe durch Oxydation in Carboxyle verwandelt, und zugleich am mittleren C ein eben sich bildendes Carboxyl addirt.

Der experimentelle Theil vorstehender Arbeit war beinahe abgeschlossen, als im Juli d. J. eine Abhandlung von Thomsen erschien, [1] in welcher er bemerkte, dass, die Richtigkeit seiner Theorie vorausgesetzt, „es möglich sein werde, auf thermochemischem Wege einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe, in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus einer ungleich grossen Anzahl von Bindungen entspringt", und ferner, dass die bisherigen Untersuchungen für die Annahme zu sprechen scheinen, dass im Benzol neun einfache Bindungen vorkommen. Im October erschien dann eine weitere Mittheilung, [2] in welcher er nach seiner Auffassung, aus seinen Untersuchungen den Schluss zieht, dass die letztere Annahme gerechtfertigt sei.

Meine Untersuchungen, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, und auf rein chemischem Wege sich haltend, führen zu demselben Schlusse und präcisiren denselben dahin, dass beim Benzol in der That der einfachste Fall, wie ihn Thomsen nennt, bei welchem neun einfache Bindungen möglich sind, angenommen werden muss, nämlich der, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist.

Diese neuerlich gefundenen Resultate zusammengenommen mit den Einwänden, die schon früher und mehrfach gegen die Ringformel des Benzols erhoben worden sind, weisen darauf hin, dass die schon seit langem von Ladenburg vertheidigte Prismenformel, als vorderhand entsprechendster Ausdruck für die Constitution des Benzols anzusehen ist.

Ich bemerke zum Schlusse, dass bei der, in angegebener Weise durchgeführten Reaction von salpetriger Säure auf Brenzkatechin, sich auch nitrirte Producte in nicht sehr erheblicher Menge bilden, respective der weiteren Umwandlung entgangen sind, die theils im Äther zurückbleiben, theils in die wässerige Lösung übergehen, deren nähere Untersuchung aber vorderhand nicht im Plane dieser Arbeit lag.

Endlich führe ich noch an, dass ich auch andere hydroxylirte Benzole, und zwar zunächst Phenol und Pyrogallussäure der Ein-

[1] Berl. Ber. 1880, S. 1388—1391.
[2] Berl. Ber. 1880, S. 1808—1811.

wirkung der salpetrigen Säure, unter den beim Brenzkatechin beschriebenen Modalitäten unterworfen habe, in beiden Fällen aber die Entstehung von Carboxytartronsäure nicht beobachten konnte. Pyrogallussäure namentlich wird bei längerem Einleiten des salpetrigsauren Gases zum grossen Theile verbrannt. Unterbricht man aber die Einwirkung früher, so erhält man verschiedene Körper als Reactionsproducte, von denen ich in der folgenden Notiz vorläufig nur einen, der in grösster Menge entsteht, leicht zu reinigen ist, und meines Wissens bis jetzt nicht bekannt war, beschreiben will.

Notiz über Mononitropyrogallol.

Von L. Barth.

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Leitet man in ätherische, in Eis gekühlte Pyrogallussäurelösung (20—30 Gr. Pyrogallussäure 250—350 ccm. Äther) so lange einen Strom von salpetriger Säure, bis vorgeschlagenes Barytwasser deutliche Trübung zu zeigen beginnt, was je nach der Stromstärke in 1—1½ Stunden geschieht, und hört dann mit dem Einleiten auf, so zeigt sich der Äther dunkelbraun gefärbt und enthält eine Anzahl von Derivaten gelöst, während sich eine fast schwarze, amorphe Masse am Boden des Kolbens und an der Entwicklungsröhre abgeschieden hat. Das entweichende Gas ist vollkommen farblos und besteht aus Stickoxyd.

Man bringt dann in den Kolben eiskaltes Wasser (etwas mehr als das Volumen des Äthers beträgt), und schüttelt. Das Gefäss muss geräumig sein, weil sonst das entweichende Gas ein Übersteigen veranlasst. Die wässerige Lösung, in welche auch die erwähnte schwarze, amorphe Masse übergegangen ist, ist ebenfalls tiefdunkel gefärbt, und wird von der ätherischen durch den Scheidetrichter getrennt. Letztere wird nochmals mit etwas Wasser geschüttelt, und die wässerigen Lösungen vereinigt (α). Der Äther hinterlässt nach freiwilliger Verdunstung eine braune, krystallinische Masse, die sich nach lägerem Stehen mit Efflorescenzen bekleidet. Man verreibt nun diesen Rückstand mit kaltem Wasser, giesst die braune Lösung durch ein Filter und wiederholt diese Behandlung solange, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern gelb erscheint. Der in kaltem Wasser ungelöste Körper wird nun mehrmals aus siedendem umkrystallisirt, und ist dann schon rein zur Analyse. Die Schwerlöslichkeit in kaltem, die Leichtlöslichkeit in heissem Wasser erleichtern seine Reindarstellung sehr. Es scheidet sich aus seinen heiss gesättigten, wässerigen Lösungen in kurzer Zeit in Form von langen, dünnen, bräunlichgelb gefärbten Nadeln aus. Beim langsamen Verdunsten

verdünnterer Lösungen erhält man ihn häufig in mehr als 2 Mm. dicken, compacten, 5—6 Ctm. langen Prismen, die dann eine dunkel olivenbraune Färbung besitzen. Er enthält Krystallwasser, das schon bei längerem Liegen an der Luft entweicht, schneller aber bei 100°. Die wasserfreien Krystalle haben eine schön sattgelbe Farbe.

Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung einer Mononitropyrogallussäure besitzt und lufttrocken mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Beim Erhitzen werden die Krystalle bei circa 185° bis 190° dunkel und schmelzen dann unter Zersetzung bei 205° (uncorr.)

I. 0·3885 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5949 Gr. Kohlensäure und 0·1101 Gr. Wasser.

II. 0·6105 bei 100° getrockneter Substanz gaben 42 Ccm. Stickstoff, bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstande von 746·5 Mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5(NO_2)O_3$
	I	II	
in Proc. C.	41·76	—	42·10
H.	3·15	—	2·92
N.	—	7·71	8·19

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2905 Gr. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0268 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5(NO_2)O_3+H_2O$
in Proc. H_2O	9·23	9·52

Bei längerem Stehen einer ausgeschiedenen Krystallisation in der Mutterlauge hatten sich auch messbare Individuen gebildet.

Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen. Er theilt darüber Folgendes mit:

System: rhombisch mit dem

Axenverhältnisse: $a : b : c = 2·842 : 1 : 0·493$

und den Flächen

(110), (101), (100).

Die Lösung der Krystalle in Wasser ist gelb, sie gibt mit Alkalien eine intensiv gelbrothe Färbung, die beim Verdünnen mit destillirtem Wasser mehr und mehr gelb wird, bei Zusatz von Brunnenwasser aber in Folge der gelösten Kalksalze ins carminrothe übergeht. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung mit Kalkwasser erhält man sofort eine tiefdunkelrothe Färbung. Eisenchlorid gibt eine grüne, etwas ins Bräunliche ziehende Farbenreaction, die auf Zusatz von Soda röthlich wird.

Das Mononitropyrogallol lässt sich mittels Zinn und Salzsäure reduciren. Befreit man aber das farblose Reactionsproduct mittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn, filtrirt und concentrirt die so resultirende salzsaure Amidoverbindung im Vacuum, so tritt Zersetzung ein, und es hinterbleibt ein dunkelbrauner, anscheinend amorpher, nicht einladender Rückstand. Dass dieser Rückstand nicht mehr unzersetztes Amidopyrogallol enthalte, beweist der Umstand, dass er eine sehr empfindliche Reaction, die diesem letzteren eigenthümlich ist, nicht mehr zeigt.

Versetzt man nämlich die ursprüngliche Lösung des salzsauren Amidoproductes mit etwas Kali- oder Natronlauge, so zeigt sich bald, beim Schütteln sofort, eine intensiv blaue, etwas ins Violette ziehende Färbung, die durch einige Zeit haltbar ist. Ammoniak bringt unter diesen Umständen anfangs eine blaue, beim Schütteln tief dunkelroth werdende Färbung hervor.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie den Nachweis der geringsten Mengen des Amidoproductes gestattet.

Beim Stehen für sich wird die Lösung des salzsauren Amidopyrogallols bald dunkel und scheidet blaue Flocken aus, dampft man sie rasch im Wasserbade ein, so findet man an den Wänden der Schale dunkelblaue Massen ausgeschieden, während sich die Flüssigkeit intensiv blauviolett färbt. Beim Auskühlen krystallisiren dann aus der sehr concentrirten Lösung kurze verwachsene dunkelgefärbte Prismen, die in Wasser sehr leicht mit der genannten Farbe löslich sind. Beim Liegen wird die Substanz fast schwarz, löst sich nur zum Theil mehr mit brauner Farbe in Wasser und zeigt auch die empfindliche Reaction mit Alkalien nicht mehr.

Nur auf folgendem Wege konnte ich die salzsaure Verbindung in einer zur Analyse tauglichen Form erhalten.

Gewogene Mengen des Nitroproductes wurden, mit einem geringen Überschusse der berechneten Quantitäten Zinn und Salzsäure reducirt, das Reductionsproduct in passender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelzinn mit salzsaurem Gase übersättigt. Allmälig scheiden sich nadelförmige Prismen aus, die von der Lösung getrennt, schnell über Ätzkalk im Vacuum getrocknet werden. Sie sind bräunlich und färben sich beim längern Liegen grauschwarz. Sie enthalten keine Krystallwasser und besitzen die Zusammensetzung:

$$\underbrace{C_6H_5(NH_2)O_3+HCl}$$

0·4782 Gr. der über CaO getrockneten Substanz gaben 0·3878 Gr. Chlorsilber.

Gefunden in Proc.	berechnet
Cl—20·06	20·00

Ich beabsichtige mir grössere Mengen dieser Verbindung darzustellen, um die Reaction der salpetrigen Säure auf dieselbe zu studiren.

Aus den Mutterlaugen des Nitropyrogallols kann man noch eine gewisse Menge desselben gewinnen. Ausserdem sind darin noch mindestens zwei Körper enthalten, die sich auch in den braunen Lösungen finden, welche beim Waschen des rohen Nitrokörpers mit kaltem Wasser erhalten wurden.

Die oben mit (α) bezeichneten, wässerigen Ausschüttelungen, die, nebenbei bemerkt, nicht eigentlich sauer reagiren, geben für sich mit Äther behandelt, an diesen noch eine gewisse Menge der Substanzen ab, welche auch in der ersten Ätherlösung sich finden, ausserdem noch, wie es scheint, eine vierte Verbindung, die aus Alkohol in braunen Krystallen erhalten werden kann. Lässt man diese wässerigen Lösungen dann nach Trennung vom Äther, bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so hinterlassen sie einen braunschwarzen, amorphen Rückstand. Die Trennung und Reinigung dieser verschiedenen Reactionsproducte ist noch nicht durchgeführt.

Über Resorcinfarbstoffe.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Es ist kaum ein zweites Gebiet der Farbenchemie theoretisch und praktisch so wenig ausgebeutet, wie dasjenige, welches die Farbstoffe umfasst, die durch die Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Phenole entstehen. Das in den Abhandlungen von Weselsky,[1] Liebermann,[2] Baeyer und Caro[3] und Benedikt[4] niedergelegte experimentelle Material reicht keineswegs zur Aufstellung von Constitutionsformeln von befriedigender Zuverlässigkeit hin. Desshalb sagt auch Liebermann, der sich zuletzt (1874) mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, am Schlusse einer Discussion über einige mögliche Constitutionsformeln: „Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen (der Phenolfarbstoffe) wird wohl eine Entscheidung dieser Fragen zulassen".

Wir haben uns nunmehr die Aufgabe gestellt, dieses Capitel einer neuerlichen eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Von der Ansicht ausgehend, dass die Hydroxylgruppen der Phenole eine wesentliche Rolle bei der Farbstoffbildung spielen, hoffen wir in erster Linie werthvolle Aufschlüsse aus dem Verhalten der ätherificirten Phenole gegen salpetrige Säure zu erhalten.

Wir haben bereits Versuche mit den Äthern des Resorcins, Orcins, Pyrogallols und Phloroglucins angestellt und theilen

---

1 Ann. Chem. Pharm. Bd. 162, pag. 273. — Berl. Ber. Bd. 7, pag. 439.

2 Berl. Ber. Bd. 7, pag. 247 — 1098.

3 Berl. Ber. Bd. 7, pag. 963.

4 Ann. Chem. Pharm. Bd. 178, pag. 92.

vorerst die auf das Resorcin bezüglichen mit, die theoretischen Betrachtungen auf den Abschluss der ganzen Arbeit versparend, um nicht durch neue Hypothesen noch mehr Verwirrung in die ganze Frage zu bringen.

Eine zweite Versuchsreihe wird die Sulfosäuren der Phenole umfassen. Herr Heinrich Fischer hat auf unsere Veranlassung die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindisulfosäure zu studiren begonnen und bereits eine Anzahl schön krystallisirender Salze eines neuen Farbstoffes dargestellt.

Diazoresorcin.[1]

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung hat sich herausgestellt, dass ein neuerliches Studium des Weselsky'schen Diazoresorcins und einiger seiner Derivate vor Abschluss der ganzen Arbeit nothwendig sein wird. Wir haben gezögert, schon jetzt in dasselbe einzugehen, bevor wir noch alle bei der Beobachtung des Verhaltens der Ätherderivate gegen salpetrige Säure zu machenden Erfahrungen gesammelt haben und theilen vorläufig nur Dasjenige mit, was sich im Verlaufe unserer Untersuchung nebenher ergeben hat.

Wir haben uns neuerlich grössere Mengen Diazoresorcin hergestellt, um durch Behandlung mit Chloräthyl seinen Äther zu bereiten, den wir zum Vergleiche mit den aus Monoäthylresorcin und salpetriger Säure erhaltenen Farbstoffen benöthigten.

Resorcin wurde ganz in der l. c. angegebenen Weise in Äther gelöst, in Eis gekühlt und mit salpetrigsäurehältiger Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und erst mit Äther, dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an rohem Diazoresorcin betrug 40 bis 60 Percent des verarbeiteten Resorcins.

Zur Gewinnung der in den ätherischen Mutterlaugen enthaltenen Nebenproducte der Reaction wurde in etwas abgeän-

[1] Diazoresorcin nennt Weselsky (l. c.) bekanntlich das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcin. Wir behalten für diese Verbindung vorläufig den Namen „Weselsky's Diazoresorcin" bei, obwohl wir uns wohl bewusst sind, dass er der bisher noch unbekannten Constitution nicht entsprechen kann.

derter Weise verfahren. Alle diese Nebenproducte können dem Äther durch Schütteln mit Kalilauge entzogen werden. Sie nimmt dabei eine tief purpurrothe Farbe an, welche von einem Farbstoffe herrührt, der durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt wird. Er ist bisher nicht näher untersucht worden. Das von ihm abfiltrirte, saure, gelbgefärbte Filtrat wird neuerdings mit Äther ausgeschüttelt und der durch Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand mit schwach gespanntem Wasserdampf aus einer Retorte destillirt.

Es geht dabei ein neues Mononitroresorcin in die Vorlage, welches weiter unten beschrieben werden soll, das andere, bereits bekannte findet sich in der Retorte in Wasser gelöst und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile aus. Der Rest wird durch Ausschütteln der Mutterlaugen gewonnen.

Auf die grosse Schwierigkeit, vollkommen reines Diazoresorcin darzustellen, hat schon Weselsky aufmerksam gemacht. Wir haben es unterlassen, neue analytische Daten anzuführen, halten es aber nach den schon vorliegenden Analysen für möglich, dass dem Diazoresorcin nicht die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$, sondern die wasserstoffärmere $C_{18}H_{10}N_2O_6$ zukomme, weil Weselsky den Wasserstoffgehalt stets etwas zu niedrig gefunden hat, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_6$	$C_{18}H_{10}N_2O_6$
C	61·3	61·4	61·36	61·71
H	3·3	3·2	3·41	2·86
N	8·1	7·9	7·95	8·00
O	—	—	27·27	27·43

Ist die wasserstoffärmere Formel die richtige, so könnte die Bildung des Diazoresorcins glatter als durch die Einwirkung der salpetrigen Säure durch die Wirkung der Untersalpetersäure erklärt werden, welche sich neben salpetriger Säure in Weselsky's Reagens findet.

Zur Prüfung des Verhaltens von Resorcin gegen Untersalpetersäure wurde frisch destillirtes, vollkommen trockenes

Resorcin in Äther gelöst, welcher vorher mit Natrium entwässert worden war, die Lösung in zwei gut verschliessbare Flaschen vertheilt und in Eis gekühlt. Nun wurde aus salpetersaurem Blei ein Strom Untersalpetersäure entwickelt und durch einige Minuten in die eine Hälfte der ätherischen Resorcinlösung eingeleitet. Ferner wurde ganz concentrirte, eiskalte Salpetersäure mit demselben Gase gesättigt. Mit einigen Tropfen der auf diese Weise erhaltenen rothen rauchenden Salpetersäure wurde der zweite Theil der Resorcinlösung versetzt. Dann wurden die Flaschen verschlossen und in Eis gekühlt.

Nach einigen Stunden hatten sich in beiden Flaschen Krystalle von Diazoresorcin abgesetzt. Dasselbe könnte sich demnach nach der Gleichung bilden:

$$3C_6H_6O_2 + N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O.$$

Die Reaction mit Untersalpetersäure ist ebenfalls keine glatte, indem die Mutterlaugen wieder grössere Mengen Nitroresorcin enthalten.

Dass das Diazoresorcin Verbindungen mit Basen eingeht, hat Weselsky schon früher beobachtet. Es vereinigt sich aber auch mit Säuren, wenn auch nur zu sehr losen Verbindungen. So krystallisirt z. B. salpetersaures Diazoresorcin beim Erkalten einer bei 30—40° C. hergestellten Lösung des Diazoresorcins in concentrirter Salpetersäure aus. Es bildet goldgrüne Krystalle, die sich in viel kochendem Wasser lösen. Beim Erkalten scheidet sich freies Diazoresorcin ab.

Ähnlich verhält sich die in gleicher Weise hergestellte Schwefelsäureverbindung.

Äthyläther des Diazoresorcins. Zur Bereitung des Diazoresorcinäthyläthers wurden je 5 Gramm Diazoresorcin mit circa 25 Cc. absoluten Alkohols in ein Rohr gebracht und in die Mischung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Um die schädliche Wirkung der überschüssigen Salzsäure abzuhalten, wurde dann noch etwas Alkohol zugesetzt. Die zugeschmolzenen Röhren wurden 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der tiefblau gefärbte Inhalt wurde mit viel Äther verdünnt und mit schwacher Kalilauge ausgeschüttelt. Dieselbe nimmt die Salzsäure, unverändertes Diazoresorcin und harzige Zersetzungsproducte auf, während der

Diazoresorcinäthyläther im Äther gelöst bleibt. Man erhält ihn durch Abkochen des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus absolutem Alkohol.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_6$
C	65·00	65·02
H	4·40	4·43
N	6·98	6·90
O	—	23·65

Diese Zahlen kommen einem Diazoresorcindiäthyläther zu. Sie stimmen besonders gut, wenn man dem Diazoresorcin die wasserstoffärmere Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$ beilegt, dann hat der Äther die Zusammensetzung $C_{18}H_8(C_2H_5)_2N_2O_6$.

Der Diazoresorcindiäthyläther besteht aus sehr feinen, verfilzten Nadeln von rothbrauner Farbe. Er schmilzt bei 202° und ist unzersetzt sublimirbar. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rein blauer Farbe aufgenommen. Dadurch kann er leicht von den aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen Farbstoffen unterschieden werden, mit denen er sonst grosse Ähnlichkeit besitzt.

Verdünnt man seine Lösung in Schwefelsäure mit Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb, Kalilauge fällt daraus einen braunen, flockigen Niederschlag.

Der Diazoresorcinäther ist in Kalilauge unlöslich. Daraus folgt, dass alle Hydroxylwasserstoffe des Diazoresorcins durch Äthyl ersetzt wurden. Damit ist ein wichtiger Schritt zur Aufstellung einer rationellen Formel des Diazoresorcins gethan, man weiss nunmehr, dass es nur zwei freie Hydroxylgruppen enthält.

Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass dies mit der Liebermann'schen Auffassung der stickstoffhältigen Phenolfarben im Einklange steht. Die der Formel seines Orcinfarbstoffes nachgebildete des Diazoresorcins wäre nämlich:

$$(HO)_2C_6H_2\begin{matrix}-N=O_2\cdot C_6H_4\\-N=O_2\cdot C_6H_4.\end{matrix}$$

Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcinmethyl- und -äthyläther.

Bei der Darstellung der Äther des Resorcins haben wir uns im Wesentlichen nach den von Barth und Habermann gegebenen Vorschriften halten können. Eine kleine Vereinfachung scheint uns darin zu liegen, dass man die Operation nicht in zugeschlossenen Röhren oder Flaschen bei hohem Drucke, sondern in grossen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben vornimmt. Man kann dann leicht 200 Grm. Resorcin auf einmal verarbeiten. So wird z. B. zur Darstellung der Äthyläther ein Kolben von etwa 3 Liter Inhalt mit 200 Grm. Resorcin, 400 Grm. käuflichem Ätzkali und 800 Grm. äthylschwefelsaurem Kali beschickt, soviel Alkohol zugesetzt, dass die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annimmt und einige Tage am Rückflusskühler gekocht.

Man giesst den Kolbeninhalt in verdünnte Schwefelsäure und schüttelt nach dem völligen Erkalten mit Äther aus. Derselbe hinterlässt beim Abdestilliren ein Gemenge von Resorcin, Resorcinmono- und -diäthyläther.

Durch Destillation mit Wasserdampf bringt man den Diäthyläther mit wenig Monoäthyläther in die Vorlage und trennt beide in bekannter Weise durch Schütteln mit Äther und verdünnter Kalilauge.

In der Retorte bleibt Resorcinmonoäthyläther theils ölig ausgeschieden, theils neben Resorcin in Wasser gelöst zurück. Man mischt den ganzen Retorteninhalt mit concentrirter Kochsalzlösung. Der Äther scheidet sich fast vollständig als schweres Öl aus, wogegen das Resorcin in Lösung bleibt, ausgeschüttelt und zu einer neuen Operation verwendet wird.

Der Resorcinmonoäthyläther muss durch Destillation gereinigt werden.

In ganz gleicher Weise werden bei Anwendung von methylschwefelsaurem Kali die Methyläther des Resorcins gewonnen.

Die Einwirkung des Weselsky'schen Reagens wurde auf den Monomethyl-, Mono- und Diäthyläther des Resorcins studirt. Es wurde dabei in folgender Weise verfahren:

Je 8 Grm. des Resorcinäthers wurden in 500 Grm. getrockneten Äthers gelöst, in Eis gekühlt und 3 Cc. einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure unter beständigem Schütteln zugetropft.

Nach 24 Stunden hatten sich die Wände der Glasflaschen mit einem dunkeln krystallinischen Überzuge bedeckt, welcher mit einer Federfahne losgelöst und durch Abfiltriren und Waschen mit Äther von den andern Producten der Reaction getrennt wurde. Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt, bilden diese Krystalle den unten als „ätherunlöslichen Farbstoff" bezeichneten Körper.

Die ätherische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, sodann von der wässerigen Schichte abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb ein brauner Rückstand, der ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen Derivate des Resorcinmethyl- und -äthyläthers sind in dieser Abhandlung als „ätherlösliche Farbstoffe" bezeichnet.

Die beim Ausschütteln erhaltene kalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es scheidet sich dabei ein nicht weiter studirter Farbstoff mit etwas Harz aus. Man filtrirt davon ab und schüttelt mit Äther aus. Derselbe nimmt zwei Nitrokörper auf, welche durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander getrennt werden können. Jedes derselben enthält nur eine Nitrogruppe. Sie sind unten als „flüchtiger" und „nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyl-" und „monomethyläther" beschrieben.

Behandelt man den Resorcindiäthyläther in gleicher Weise wie den Monoäthyläther, so erhält man ganz dieselben Producte mit Ausnahme des in Äther unlöslichen Farbstoffes. Es bilden sich also auch hier der ätherlösliche Farbstoff und die beiden isomeren Nitroresorcinäther. Es kann dies nicht Wunder nehmen, wenn man sich an die Beobachtung Aronheim's[1] erinnert, dass sich bei der Behandlung des Diäthyläthers mit salpetriger Säure (in Form von Nitrosulfonsäure) ein Äthyl abspaltet und ein Derivat des Monoäthyläthers, der Nitrosoresorcinmonoäthyläther entsteht.

---

[1] Berl. Ber. XII. 30.

Farbstoffe.

Ätherunlöslicher Farbstoff aus Resorcinmonoäthyläther. Dieser Körper besteht aus sehr feinen, mikroskopischen, bordeauxrothen Nadeln, die keinen Flächenschimmer besitzen. Er ist unlöslich in Wasser, Äther und verdünnten Laugen, löslich in sehr grossen Mengen kochenden Alkohols, aus denen er beim Erkalten auskrystallisirt. In Schwefelsäure löst er sich mit intensiver Purpurfarbe auf, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit orange.

Er schmilzt näherungsweise bei 230°. Erhitzt man ihn vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so gibt er ein sehr voluminöses, aus verfilzten Nadeln bestehendes Sublimat von orangegelber Farbe und wolligem Aussehen. Dasselbe besteht aus unverändertem Farbstoff, denn es löst sich in concentrirter Schwefelsäure noch mit der charakteristischen Purpurfarbe auf.

Die Analyse macht für diesen Farbstoff die Formel

$$C_{24}H_{20}N_2O_6$$

wahrscheinlich:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_6$
C	66·46	66·67
H	4·80	4·63
N	6·21	6·48
O	—	22·22

Ätherlöslicher Farbstoff aus Resorcinmono- oder -diäthyläther. Der ätherlösliche Farbstoff besteht im reinen Zustande aus einem Haufwerk lebhaft orangerother Krystallnadeln. Er wird von absolutem Alkohol weit leichter als der ätherunlösliche aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit einer blauvioletten Farbe, welche die Mitte zwischen den Färbungen hält, welche die Lösungen des Diazoresorcinäthers und des „ätherunlöslichen Farbstoffes“ in Schwefelsäure zeigen. Auch diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange. In Kalilauge ist der Farbstoff unlöslich.

Er schmilzt bei 228° und ist vollkommen unzersetzt sublimirbar. Hingegen scheiterte ein Versuch, seine Dampfdichte nach

dem Verfahren V. Meyer's im Schwefeldampf zu nehmen. In der Kugel fand sich eine kohlige, nach Resorcin riechende Masse vor.

Für diesen Körper berechnet sich aus den Analysen als einfachste die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$
C	69·80	69·46	69·71
H	4·98	4·98	4·56
N	6·55	6·47	5·81
O	—	—	19·92

Dieselbe empirische Formel legt Weselsky seinem Orcinfarbstoffe bei.

Resorcinmonomethyläther gibt zwei Farbstoffe, welche in ihrem äusseren Ansehen und ihren Reactionen den entsprechenden Äthylderivaten fast vollständig gleichen.

Über die Constitution der aus den Resorcinäthern entstehenden Farbstoffe lässt sich bisher nichts Bestimmtes sagen, nur so viel ist gewiss, dass sie verschieden von dem Diazoresorcinäther, und somit keine directen Derivate des Diazoresorcins sind.

Nitroderivate.

Flüchtiges Mononitroresorcin. Destillirt man die bei der Diazoresorcinbereitung als Nebenproducte auftretenden Nitrokörper mit Wasserdampf, so geht, wie oben beschrieben, ein neues Nitroresorcin in die Vorlage über. Man schüttelt das wässerige Destillat sammt dem bereits Ausgeschiedenen mit Äther aus, verdunstet denselben und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Weingeist oder aus viel Wasser um.

Bei der Analyse der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz wurde gefunden

		Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$
C	46·43	46·45
H	3·48	3·23
N	9·58	9·03
O	—	41·29

Das flüchtige Mononitroresorcin bildet orangerothe Prismen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen und einen intensiven, an Orthonitrophenol erinnernden Geruch besitzen.

Es schmilzt bei 85° C. und ist destillirbar.

Bringt man es in Eisessig mit Brom zusammen, so krystallisirt ein Dibrommonitroresorcin aus, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, folgenden Bromgehalt zeigte:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_2.NO_2.(OH)_2$
Brom	51·09	51·12

Es schmilzt bei 117° C.

Nitroderivate des Resorcinmonoäthyläthers. Bei der Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcinmono- und -diäthyläther wurden zwei isomere Mononitroresorcinmonoäthyläther erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Der flüchtige wird durch Ausschütteln des Destillates mit Äther und Umkrystallisiren des durch Abtreiben des letzteren erhaltenen Rückstandes aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten.

Zur Gewinnung des nicht flüchtigen Nitroäthers wird der nach der Destillation mit Wasserdampf verbleibende Retorteninhalt filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt und das Extrahirte durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

In ganz gleicher Weise wurden die Nitroderivate des Resorcinmonomethyläthers getrennt und gereinigt.

Nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyläther. Krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in Form compacter Nadeln oder Blätter, seine Lösung in kochendem Wasser scheidet beim Erkalten lange, verfilzte, weiche Nadeln aus.

Schmilzt bei 131° C. Löst sich mit dunkelgelber Farbe in Ätzkali, nach einiger Zeit krystallisiren lange Nadeln des Kalisalzes aus.

Bei der Analyse wurde gefunden:

		Berechnet für $C_6H_3.NO_2OC_2H_5.OH$
C....	52·16	52·46
H....	4·96	4·92
N....	8·49	7·65
O....	—	34·97

Dieser Körper entsteht auch durch Oxydation des von Aronheim[1] aus dem Resorcindiäthyläther erhaltenen Nitroso-resorcinmonoäthyläthers.

Zur Darstellung des letzteren verfuhren wir auf folgende Weise:

1 Theil Resorcindiäthyläther und 1 Theil Amylnitrit wurden in 5 Theilen Alkohol gelöst und mit 10 Theilen einer Mischung versetzt, welche aus gleichen Volumen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet und in Eis gekühlt worden war. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung gelber Krystalle und war nach einigen Stunden beendet. Dieses Verfahren hat den Vortheil gegenüber dem Aronheim'schen, dass man das Nitrosoproduct frei von allen öligen Beimengungen erhält. Man löst es zur vollständigen Reinigung in verdünntem Alkali auf, filtrirt und fällt mit Salzsäure aus.

Zur Überführung dieses Körpers in die entsprechende Nitroverbindung kann concentrirte Salpetersäure nicht verwendet werden, weil dieselbe einen Dinitroresorcinäther erzeugt. (Aronheim.) Versuche, die wir mit rothem Blutlaugensalz und übermangansaurem Kali anstellten, blieben ohne Erfolg.

Leitet man hingegen die Dämpfe der salpetrigen Säure in Äther, welcher sehr fein vertheilten Nitrosoresorcinäther suspendirt enthält, so erhält man nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung. Zur Entfernung der Salpetersäure schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Wasser aus. Der Äther enthält dann nur mehr ein Nitroproduct, welches er nach dem Abkochen als langsam erstarrenden Rückstand hinterlässt. Man krystallisirt diesen aus möglichst wenig kochendem Benzol um und erhält beim

[1] Berl. Ber. XII. 30.

Erkalten eine reichliche Ausscheidung compacter Krystalle, die bei 131° C. schmelzen und alle Eigenschaften des nichtflüchtigen Mononitroresorcinmonoäthyläthers zeigen.

Auffallend ist, dass die Reaction der salpetrigen Säure auf in Äther gelöstes Nitrosophenol nicht analog der eben beschriebenen verläuft, sondern dass sich salpetersaures Paradiazophenol bildet, wie C. Jäger[1] nachgewiesen hat.[2]

Bromproduct. Versetzt man die Lösung des nichtflüchtigen Mononitroresorcinäthers in Eisessig mit überschüssigem Brom, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem Krystallbrei. Man reinigt das Bromproduct durch Absaugen, Waschen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus wenig Eisessig.

Es bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 69° C. schmelzen. Sein Bromgehalt wurde zu 46·52 gefunden, es ist mithin Dibrommononitroresorcinmonoäthyläther $C_6H.NO_2.Br_2.OC_2H_3.OH$.

Flüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyläther. Weiche, schwefelgelbe Nadeln von intensivem Geruche, welche bei 79° C. schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigsäure.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2.OC_2H_5.OH$
C....52·19	52·46
H.... 4·98	4·92
N.... 8·06	7·65
—	34·97

Dieser Körper kann auch aus dem nichtflüchtigen Mononitroresorcin erhalten werden. Man erhitzt je 5 Gramm derselben mit 10 Gramm äthylschwefelsaurem Kali, 12 Gramm Ätzkali und einigen Tropfen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 140°, löst den Röhreninhalt in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Das Extrahirte wird mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande befindet sich nur unverändertes Nitroresorcin, nichtflüchtiger Nitroresorcinäther hat sich nicht

[1] Berl. Ber. VIII. 894.

[2] Hingegen lässt sich in Äther vertheiltes Dinitrosoresorcin auf diese Weise leicht in Dinitroresorcin überführen. Wir werden über dieses neue Nitroprodukt bald Ausführliches berichten.

gebildet. Das wässerige Destillat enthält den flüchtigen Äther, der durch Umkrystallisiren gereinigt, leicht mit dem aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen identificirt werden konnte.

Bromproduct Bei der Bromirung in Eisessig gibt dieser Körper einen Monobrommononitroresorcinmonoäthyläther

$$C_6H_2NO_2.Br.OC_2H_5.OH$$

wie sich aus der Brombestimmung ergibt.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_8BrNO_4$
Br....31·29	30·53

Er bildet schön gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 114° C.

Mononitroresorcinmonomethyläther. Diese Körper sind in allen ihren Eigenschaften den entsprechenden Äthylderivaten ausserordentlich ähnlich. Der nichtflüchtige Äther schmilzt bei 144°, der flüchtige bei 95° C.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für
Flüchtiger Äther	Nichtflüchtiger Äther	$C_7H_7NO_4$
C....49·22	49·31	49·70
H.... 4·31	4·42	4·14
N.... 8·45	8·65	8·28
O.... —	—	37·87

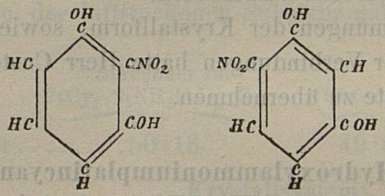
Wenn man aus dem Verhalten der Mononitrophenole den Schluss ziehen darf, dass die Flüchtigkeit der Mononitrooxybenzole überhaupt von der benachbarten Stellung der Nitro- und wenigstens einer Hydroxylgruppe abhänge, so kann man sich über die Constitution der beschriebenen Nitroderivate des Resorcins folgende Vorstellung machen.

Dem flüchtigen Nitroresorcinmonoäthyläther kann dann nur die Formel $C_6H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{O}C_2H_5.\overset{1}{O}H$ oder $C_6H_3.\overset{6}{N}O_2.\overset{3}{O}C_2H_5.\overset{1}{O}H$ zukommen. Das ihm zu Grunde liegende Mononitroresorcin müsste dann $C_6H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{O}H\overset{1}{O}H$ oder $C_6H_3.\overset{6}{N}O_2.\overset{3}{O}H.\overset{1}{O}H$ sein. Im letzteren Falle befände sich die Nitrogruppe zu dem Einen Hydroxyl in der Ortho-, zum andern in der Parastellung, im ersteren zu beiden

Hydroxylen in der Orthostellung. Das dem flüchtigen Nitroresorcinäther entsprechende Nitroresorcin ist aber, wie wir oben gezeigt haben, das gewöhnliche Nitroresorcin (Schm. = 115°). Seine Nichtflüchtigkeit macht die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln nicht schwer, es ist zweifellos als $C_6H_3\overset{6}{N}O_2\overset{3}{O}H\overset{1}{O}H$ zu betrachten. Für das flüchtige Mononitroresorcin bleibt dann die Formel $C_6H_3.\overset{3}{O}H.\overset{2}{N}O_2.\overset{1}{O}H$ mit der doppelten Orthostellung der Nitrogruppe übrig.

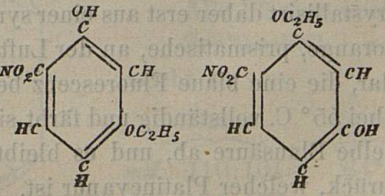
Der nichtflüchtige Mononitroresorcinäther entsteht auch durch Oxydation des Mononitrosoresorcinäthers. Nitrosophenole enthalten aber die Nitrosogruppen in der Regel in der Parastellung zu den Hydroxylen, demnach wäre Aronheim's Nitrosoresorcinmonoäthyläther $C_6H_3.\overset{4}{N}O.\overset{3}{O}C_2H_5.\overset{1}{O}H$ und der nichtflüchtige Nitroresorcinäther $C_6H_3.\overset{4}{N}O_2.O\overset{3}{C}_2H_5.\overset{1}{O}H$. Die beiden beschriebenen Nitroresorcinäther leiten sich mithin vom nichtflüchtigen Mononitroresorcin ab.

Eine Übersicht dieser Verhältnisse gibt die folgende Zusammenstellung:



Flüchtiges Nichtflüchtiges

Mononitroresorcin.



Flüchtiger Nichtflüchtiger.

Mononitroresorcinmonoäthyläther

Über einige Platincyandoppelverbindungen.

Von **Roman Scholz.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Gelegentlich der Darstellung von Sulfaten einiger Amine habe ich auf Veranlassung des Herrn Professors P. Weselsky versucht, dieselben auf Baryumplatincyanür wirken zu lassen, und habe einige Platincyandoppelverbindungen erhalten, welche sich theils durch ihre Krystallisationsfähigkeit, theils durch eine prachtvolle Fluorescenz auszeichnen.

Die Bestimmungen der Krystallform, sowie des optischen Verhaltens dieser Verbindungen hatte Herr Custos Dr. Aristides Březina die Güte zu übernehmen.

1. Hydroxylammoniumplatincyanür.

$PtCy_2 . 2(NH_3 . OHCy) + 2aq)$.[1]

Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Äther, und krystallisirt daher erst aus einer syrupösen Lösung; sie stellt dunkelorange, prismatische, an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle dar, die eine blaue Fluorescenz besitzen; sie verliert das Wasser bei 55° C. vollständig und färbt sich gelb. Weiter erhitzt gibt dieselbe Blausäure ab, und es bleibt ein schmutziggelber Körper zurück, welcher Platincyanür ist.

0·9399 Grm. Substanz gaben bei 55° C. durch 3 Stunden getrocknet 0·0854 Grm. Wasser.

---

[1] Das Hydroxylamin wurde nach Lossen, Annal. der Chemie und Pharmacie, Suppl. VI, pag. 220, dargestellt.

I. 0·8397 Grm. der getrockneten Substanz gaben nach dem Einäschern 0·4460 Grm. Platin.

II. 0·6270 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3035 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2.2(NH_3.OH,Cy).2aq.$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	8·88	9·08	—
Pt	48·59	48·28	48·40

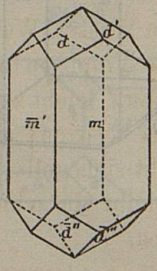
2. Äthylammoniumplatincyanür. $PtCy_2.2(NH_3C_2H_5Cy)$.

Grosse, farblose, gut ausgebildete Krystalle, welche an der Luft nach und nach zerfliessen. Sie schmelzen anfangs zu einer wasserhellen Flüssigkeit, bei weiterem Erhitzen wird dieselbe gelb, in Folge der eintretenden Zersetzung. In Wasser und Weingeist lösen sich die Krystalle mit grosser Leichtigkeit; v. Thann[1] erhielt aus der alkoholischen Lösung gelbe Krystalle, welche er als Platincyanäthyl beschrieb. Mir ist es nicht gelungen, eine ähnliche Verbindung zu erhalten.

0·6369 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0·3173 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2.2(NH_3C_2H_5.Cy)$	Gefunden
Pt	50·18	49·82

Fig. 1.



Krystallsystem: Tetragonal.
Elemente: $a:a:c = 1:1:0·7738$.
Formen: $m(110)$ $d(101)$.
Alle Flächen eben und glatt.
Spaltbarkeit: m (110) ausgezeichnet.

Winkel		Rechnung	Messung
md	110:101	64°22	64°22
dd'	101:011	51 17	51·14
$d\bar{d}''$	101:10$\bar{1}$	—	104·32

Farbe: Wasserhell.
Optisch einaxig, positiv.

[1] Berichte der Wiener kais. Akad. XXXI, 13.

3. Diäthylammoniumplatincyanür. $PtCy_2 . 2(NH_2(C_2H_5)_2Cy)$.

Farblose Krystalle, welche bei 120° C. noch keinen Gewichtsverlust erleiden, bei 165° C. sich aber zu zersetzen beginnen.

I. 0·7400 Grm. bei obiger Temperatur getrockneter Substanz gaben 0·3229 Grm. Platin.
II. 0·7754 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3395 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(NH_2(C_2H_5)_2Cy)$	Gefunden I	Gefunden II
Pt	43·92	43·77	43·75

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 1·75 : 1 : 1·39$.

$\alpha = 83°11'$; $\beta = 93°18'$; $\gamma = 94°6'$.

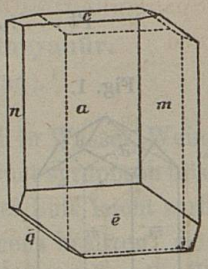
Formen: $a(100)$ $c(001)$ $m(110)$ $n(1\bar{1}0)$ $e(\bar{1}01)$ $q(\bar{1}12)$.

Flächenbeschaffenheit: Alle Flächen uneben, häufig etwas abgerundet. Messungen und Elemente ungenau.

Spaltbarkeit (101) undeutlich.

	Winkel	Rechnung	Messung
ac	100:001	—	87°12
ce	001:$\bar{1}$01	—	39 20
$e\bar{a}$	$\bar{1}$01:$\bar{1}$00	53°28	53 30
am	100:110	—	57 37
an	100:1$\bar{1}$0	—	63 17
$m\bar{n}$	110:$\bar{1}$10	59 60	59 4
cm	001:110	—	94 13
cn	001:1$\bar{1}$0	82 39	82 11
cq	001:$\bar{1}$12	40 31	40 19
$e\bar{m}$	$\bar{1}$01:$\bar{1}\bar{1}$0	66 26	66 24
$e\bar{n}$	$\bar{1}$01:$\bar{1}$10	79 29	79 17

Fig. 2.



Farbe: wasserhell.

Optische Orientirung: Auf c eine optische Axe, nach rechts rückwärts unter beiläufig 27° (in Glas gemessen) austretend; die zweite nach links austretend, ist nicht mehr durch c zu beobachten; Charakter positiv, $\rho < v$.

4. Triäthylammoniumplatincyanür. $PtCy_2 . 2(NH(C_2H_5)_3Cy)$.[1]

Farblose, oft 2 Ctm. lange und 1 bis 3 Mm. breite, stark glänzende Krystalle, welche bei 80° C. schmelzen. Nach dem Erhitzen auf 120° C. wird die geschmolzene Masse beim Erkalten undurchsichtig.

0·6404 Grm. Substanz gaben bei 120° C. getrocknet 0·0454 Grm. Wasser.

0·5950 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0·2318 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(NH(C_2H_5)_3Cy) + 2aq.$	Gefunden
H_2O	6·65	7·08
Pt	36·46	36·19.

Krystallform: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1·8014 : 1 : 0·8959.$

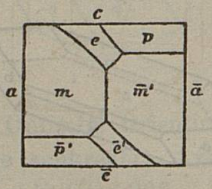
$$\beta = 93°38·5.$$

Formen: $a(100)$ $c(001)$ $m(110)$ $e(021)$ $p(\bar{1}11)$.

Flächenbeschaffenheit: $a\ c\ m\ p$ eben und glatt, e stark convex und gegen (011) hin schwankend.

Spaltbarkeit: $c(001)$ und $a(100)$ ausgezeichnet, $p(\bar{1}11)$ vollkommen.

Fig. 3.



	Winkel	Rechnung	Messung
am	100:110	60°55	60°55
mm'	110:1$\bar{1}$0	—	58 10
ac	100:001	—	86 22
cm	001:110	88·14	88 14
cp	001:$\bar{1}$11	46 34	46 35
pp'	$\bar{1}$11:$\bar{1}\bar{1}$1	78 50	78 51
$\bar{a}p$	$\bar{1}$00:$\bar{1}$11	—	72 4

Farbe: Wasserhell.

[1] Die Äthylamine wurden nach Heintz (Ann. CXXVII, 43) dargestellt und nach der Methode von A. W. Hoffmann getrennt. (Berl. Berichte 1870, 776.)

Optische Orientirung: Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, Bisectrix in derselben, zwischen $c(001)$ und $\bar{a}(\bar{1}00)$ austretend (100) $ca = 133°25$; $\rho < v$; Axenwinkel in Glas für Na-Licht $= 60°$.

5. Anilinplatincyanür. $PtCy_2 . 2(C_6H_5NH_2 . HCy.)$

Perlmutterglänzende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen wird die Verbindung unter Abspaltung von Anilin gelb, dann braun und endlich bleibt unter Verglimmen metallisches Platin zurück.

0·8871 Grm. bei 120° C. ohne Gewichtsverlust getrockneter Substanz gaben 0·3548 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(C_6H_5NH_2 . HCy)$	Gefunden
Pt.....	40·33	39·99

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: — in roher Näherung — $a : b : c = 1·33 : 1 : 1·25$.

$\alpha = 95°49$; $\beta = 108°24$; $\gamma = 90°38$.

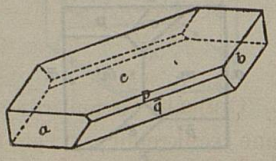
Formen: $a(100)$ $b(010)$ $c(001)$ $p(111)$ $q(\bar{1}\bar{1}1)$.

Flächen: c gewölbt, a und b abgerundet und matt, p sehr schmal, übrigens eben, q eben und glatt. Messungen sehr ungenau.

Spaltbarkeit: c (001) und $q(\bar{1}\bar{1}1)$, beide ausgezeichnet.

	Winkel	Rechnung	Messung.
bc	010:001	—	83°39
ca	001:100	—	71 26
ab	100:010	87°23	—
$\bar{a}q$	$\bar{1}00:\bar{1}\bar{1}1$	—	65° 3
$\bar{b}q$	$0\bar{1}0:\bar{1}\bar{1}1$	—	45 17
cq	$001:\bar{1}\bar{1}1$	—	68 54
cp	001:111	45 52	44 23
$p\bar{q}$	$111:11\bar{1}$	65 14	66 45.

Fig. 4.



Farbe: Hellbraungelb, an der Luft rasch gelb und undurchsichtig werdend.

Optische Orientirung: Auf c nach rückwärts und etwas nach rechts geneigt eine optische Axe (roth aussen, violett innen) unter

$((30°))_{Na}$, auf q dieselbe Axe in der Richtung gegen c unter $((45—50°))_{Na}$ austretend.

6. Paratoluidinplatincyanür. $PtCy_2 . 2(C_7H_7NH_2 . HCy)$.

Keilförmig gruppirte Krystalle von schwach rosenrother Farbe. Die anfangs schwach rosenroth gefärbte Lösung wird beim Eindampfen intensiv kirschroth.

1·3298 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben 0·5063 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(C_7H_7NH_2 . HCy)$	Gefunden
Pt	38·15	38·08.

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 0·6382 : 1 : 0·4465$.

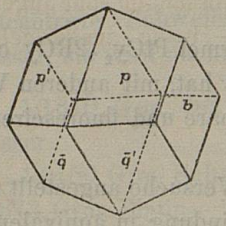
$\beta = 91°22·4$.

Formen: $b(010)$ $p(111)$ $q(\bar{1}11)$.

Rechtwinkelig gestrickte Formen, nach den Axen Y und Z aneinandergereiht.

Spaltbarkeit: Ausgezeichnet b (010).

Fig. 5.



	Winkel	Rechnung	Messung
bp	010:11̄1	—	70° 7
pp'	111:1$\bar{1}$1	39°47	39 47
bq	010:$\bar{1}$11	—	69 42
qq'	$\bar{1}$11:$\bar{1}\bar{1}$1	40 37	40 37
pq	111:$\bar{1}$11	—	65 9
pq^I	111:$\bar{1}\bar{1}$1	79 23	79 11

Farbe: Purpurviolett.

Optische Orientirung: Positive Mittellinie zur Spaltungsebene senkrecht; Axenebene im spitzen Winkel $ZO\bar{X}$; Axenwinkel in Glas 98°.

Schema: (100) $ca = 128°38$; $((AB))_{Na} = 98°$.

7. α-Naphtylaminplatincyanür. $PtCy_2 . 2(C_{10}H_7NH_2 . HCy)$.

Rauchgraue, kleine glasglänzende Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind.

I. 0·2920 Grm. der bei 120° C. ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0·0970 Grm. Platin.

II. 0·9294 Grm. derselben Substanz gaben 0·3086 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2.2(C_{10}H_7NH_2.HCy)$	Gefunden I	Gefunden II
Pt	33·49	33·22	33·12.

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a:b:c = 0{\cdot}5112:1:1{\cdot}2033$.

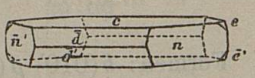
Formen: $c(001)$ $d(101)$ $e(011)$ $n(130)$.

Flächenbeschaffenheit: d und e glatt und glänzend, c schwach schildförmig erhöht, n stark convex.

Spaltbarkeit: $c(001)$ vollkommen.

	Winkel	Rechnung	Messung
$d\bar{d}$	101:10$\bar{1}$	46° 2	46° 4
ee'	011:01$\bar{1}$	79 27	79 31
de	101:011	75 32	75 32
dn	101:130	59 49	59 39

Fig. 6.



Farbe: Neutralgrau.

Optische Orientirung wegen der geringen Durchsichtigkeit der Substanz nicht bestimmbar.

Die Platincyanverbindungen der Formel $PtCy_2.2RCy$ oder $PtCy_2.RCy_2$ geben, wie Martius gezeigt hat, mit anderen Verbindungen dieser Reihe schön krystallisirbare und fluorescirende Doppelverbindungen.

Ich habe in dieser Richtung ebenfalls Versuche angestellt und die Hydroxylammoniumplatincyanür-Verbindung in äquivalenten Verhältnissen mit den Platincyan-Verbindungen der Alkali- und Erdalkaligruppen gemischt.

Es ist mir jedoch nur gelungen, das Lithium-Hydroxylammonium- und das Ammoniumhydroxylammoniumplatincyanür darzustellen.

8. Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür.

$PtCy_2.2(NH_4Cy) + PtCy_2.2(NH_3OH.Cy) + 7$ aq.

Gelbe, prismatische Krystalle mit prächtig zeisiggrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe. Dieselben werden bei

längerem Liegen am Lichte, selbst in verschlossenem Gefässe braun mit kupferfarbigem Metallreflex, wahrscheinlich unter Bildung eines dem Ammoniumplatinsesquicyanid analogen Körpers.

Von einer Bestimmung des Wassers musste wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung Umgang genommen werden. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser erhält man kleine, wohlausgebildete Krystalle.

0·9626 Grm. lufttrockener Substanz gaben nach dem Einäschern 0·4100 Grm. Platin.

Berechnet für $PtCy_2.2(NH_4Cy)+PtCy_2.2(NH_3OHCy)+7aq.$	Gefunden
Pt.....47·40	47.53

9. Lithium-Hydroxylammoniumplatincyanür.

$PtCy_2.2(LiCy)+PtCy_2.2(NH_3OHCy)+6$ aq.

Purpurrothe, prismatische, hygroskopische Krystalle mit prächtig smaragdgrünem Metallreflex. Beim Trocknen im Luftbade werden sie zuerst olivengrün, dann orange, endlich bei 120° C. schwefelgelb. Bringt man die so getrocknete Substanz an feuchte Luft, so wird sie sofort dunkelkirschroth, zuletzt dunkelgrün. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dieser Verbindung das Wasser, sie wird nachher ebenfalls orange, zuletzt gelb.

1·1810 Grm. bei 120° C. getrocknet, gaben 0·1636 Grm. Wasser.

1·0150 Grm. Substanz gaben 0·1714 Grm. Lithiumsulfat und 0·5873 Grm. Platin.

Berechnet für $PtCy_2.2(LiCy)+PtCy_2.2(NH_3OH.Cy)+6aq.$	Gefunden
H_2O.....13·62	13·86
Li ..... 1·76	1·85
Pt .....49·79	49·85.

Über graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen.

Von **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 23 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. December 1880.)

Die Frage, ob im Benzol neun einfache oder drei einfache und drei doppelte Bindungen anzunehmen sind, ist durch die interessanten Arbeiten von Thomsen und Barth auf gänzlich verschiedenen Wegen mit einem hohen Grade der Wahrscheinlichkeit zu Gunsten der ersteren Annahme entschieden worden. Thomsen[1] zeigte, dass die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs sich aus dessen Constitutionsformel berechnen lasse und wesentlich abhängig sei von der Anzahl der darin vorkommenden einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen. Mit der hiernach unter Annahme von neun einfachen Bindungen abgeleiteten Bildungswärme des Benzols[2] stehen die Werthe, welche aus der von Berthelot bestimmten Wärmetönung bei Bildung von Benzol aus Acetylen[3] und aus der von Thomsen in jüngster Zeit publicirten Verbrennungswärme dieses Körpers[4] sich ergeben, im Einklang, während die gewöhnliche in der Kekulé'schen Formel ausgedrückte Vorstellung einen ganz anderen Werth fordert. Barth[5] hat die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin beobachtet und gezeigt, dass diese Reaction sich nur unter der Annahme ungezwungen erklären lässt, dass im Benzol mindestens ein Kohlenstoffatom mit drei anderen in Bindung steht. Wenn man

---

[1] Berl. Ber. XIII. 1331, 1388.

[2] Berl. Ber. XIII. 1391.

[3] Jahresbericht für Chemie von 1876, S. 91; Naumann, Allg. und phys. Chemie, 654.

[4] Berl. Ber. XIII. 1806.

[5] Monatshefte für Chemie 1880, S. 869.

noch berücksichtigt, dass ein Mono- und drei Bi-Substitutionsproducte möglich sind, so folgt hieraus, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in Bindung steht, während die vierte Affinität mit Wasserstoff gesättigt ist.

Fügt man zu der aus den angeführten Untersuchungen folgenden Bedingung für eine richtige Benzolformel, dass die Kohlenstoffe durch neun einfache Bindungen verkettet sind, die übrigens auch der Thomsen'schen Abhandlung zu Grunde liegende Annahme hinzu, dass alle diese Bindungen ihrer Natur und Intensität nach gleich sind, dass also Stellungsisomerien nur dort bestehen, wo die Verschiedenheit in von bestimmten räumlichen Vorstellungen unabhängigen Unterschieden der Bindungsverhältnisse beruht, so genügt nur eine Formel der durch eine grosse Beobachtungsreihe festgestellten Thatsache, dass ein Mono- und drei Bi-Substitutionsproducte möglich sind, nämlich die von Claus[1] zuerst erwähnte, von Ladenburg[2] aufgenommene und vertheidigte Prismenformel (Fig. 1), welche auch in der Ebene geschrieben werden kann (Fig. 2), ohne dass in den Bindungsverhältnissen etwas geändert wird (die Ziffern in den Figuren bezeichnen die correspondirenden Kohlenstoffatome). Welche Stellungen bei diesen Formeln der Ortho-Meta- und Parareihe zugehören, entscheidet sich daraus, dass beim Eintritt eines substituirenden Atoms in ein Bi-Substitutionsproduct mit gleichen substituirenden Atomen, welche jedoch von dem neueintretenden verschieden sind, zwei Isomere möglich sind, wenn das Bi-Substitutionsproduct der Orthoreihe, drei, wenn es der Metareihe, eines, wenn es der Parareihe angehört. Hiernach sind 1—6, 1—5, 2—4, 2—6, 3—4, 3—5 Orthostellungen, 1—2, 2—3, 1—3, 4—5, 5—6, 4—6 Metastellungen, 1—4, 2—5, 3—6 Parastellungen.[3]

Fig. 1

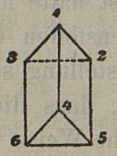
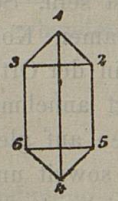


Fig. 2.



[1] Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, 208.

[2] Siehe dessen Theorie der aromatischen Verbindungen.

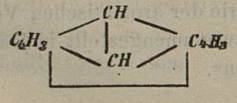
[3] Der Nachweis ist zusammengestellt in Ladenburg, „Theorie der aromatischen Verbindungen".

Die Formulirung der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen wurde bis jetzt immer nur auf Grund der Kekulé'schen Formel versucht. Nachdem diese nicht mehr einen genügenden Ausdruck der bekannten Thatsachen bildet, wird es nothwendig, für dieselben Formeln auf Grund der Prismenformel zu entwickeln, wenn auch für gewöhnliche Fälle die der Kekulé'schen Hypothese entsprechenden Formeln ihrer Anschaulichkeit halber wahrscheinlich allgemein in Gebrauch bleiben werden. Dieser Umstand dürfte die Mittheilung der nachfolgenden Erörterungen rechtfertigen.

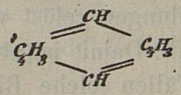
I. Formel des Naphtalins.

Die Experimentaluntersuchungen über das Naphtalin haben folgende Resultate geliefert: 1. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. 2. Die gemeinsamen Kohlenstoffatome stehen in beiden Benzolkernen in der Orthostellung. 3. Wird ein Wasserstoffatom substituirt, so sind zwei Isomere möglich. Wenn für das Benzol die Prismenformel gilt, so müssen im Naphtalin einige (vier) der im Benzol vorkommenden Bindungen gelöst sein. Sonst hätte man an den beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffen des Naphtalins, welche in beiden Kernen in der Orthostellung sein müssen, je sechs Bindungen. Man darf annehmen, dass diese Lösung von Bindungen in beiden Kernen auf gleiche Weise vor sich geht; denn beide verhalten sich, soweit unser experimentelles Material reicht, vollkommen gleich. Ausserdem würden sonst mehr als zwei Monosubstitutionsproducte möglich sein. Unter dieser Voraussetzung gibt es bezüglich der Bindungsverhältnisse der gemeinsamen Kohlenstoffe folgende fünf Möglichkeiten:

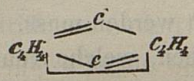
1. Die gemeinsamen Kohlenstoffe stehen mit den beiden Resten C_4 der Benzolkerne (wobei die gemeinsamen Kohlenstoffe abgesondert sind) nur mit je einer Affinität in Bindung. Sie sind ferner unter einander gebunden und ihre vierte Affinität ist mit Wasserstoff gesättigt. Formel



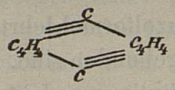
2. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind mit einem Rest durch zwei mit dem andern durch eine Affinität verbunden. Die vierte Affinität wird durch Wasserstoff gesättigt. Formel [1]



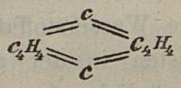
3. Die Bindung mit den beiden C_4-Resten ist wie im vorigen Fall; die vierten Affinitäten binden sich gegenseitig. Formel [1]



4. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind mit einem Rest durch drei mit dem anderen durch eine Affinität verbunden. Formel [1]



5. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind an jeden Rest mit zwei Affinitäten gebunden. Formel [1]



Zu den Bindungen, welche in den Fällen 1 und 3 zwischen den einzelnen Resten gezeichnet sind, ist noch Folgendes zu bemerken. Wie oben erwähnt, werden an den gemeinsamen Kohlenstoffen in jedem Benzolkern Bindungen gelöst. Hiedurch

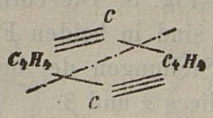
---

[1] Die Zeichen = und ≡ bedeuten in diesen fünf Formeln nicht doppelte und dreifache, sondern zwei, respective drei einfache Bindungen. Denn mehrfache Bindungen, die ohnedies schon nach Analogie der Benzolformel im Naphtalin kaum anzunehmen wären, müssen vollends ausser Betracht gelassen werden, nachdem Thomsen (Berl. Ber. XIII. 1332, 1808) nachgewiesen hat, dass die doppelte Bindung nicht fester, die dreifache sogar schwächer ist als eine einfache. Die grosse Beständigkeit der höheren Kohlenwasserstoffe kann aber nur erklärt werden, wenn die Kohlenstoffe auf die festeste Art, also durch lauter einfache Bindungen zusammengehalten gedacht werden.

werden Affinitäten an den übrigen Kohlenstoffen frei, deren Bindung im Allgemeinen sowohl innerhalb eines jeden Kernes als auch zwischen den beiden Kernen erfolgen kann. Dieser letztere Fall tritt nothwendig ein, wenn in jedem Kern eine ungerade Anzahl von Bindungen gelöst wird, und das ist bei den Formeln 1 und 3 der Fall. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch in anderen Fällen solche Bindungen zwischen den C_4-Resten auftreten können. Vielmehr bilden die hiedurch sich ergebenden Combinationen einen Umstand, der die Zahl der denkbaren Formeln bedeutend erhöht und in der speciellen Discussion berücksichtigt werden muss.

Nun ist zu untersuchen, welche von den fünf aufgestellten Formeln den Beobachtungen genügt. Die Fälle 1 und 3 entsprechen der Bedingung nicht, dass die gemeinsamen Kohlenstoffe in der Orthostellung sein sollen. Denn das Charakteristische dieser Stellung gegenüber der Para- und Metastellung besteht, wie ein Blick auf die Benzolformel lehrt, darin, dass die beiden Kohlenstoffe nicht direct gebunden sind. Die Fälle 1 und 2 liefern mehr als zwei Monosubstitutionsproducte. Das erste Isomere entsteht, wenn Wasserstoffe an den gemeinsamen, daher in einer ausgezeichneten Stellung befindlichen Kohlenstoffen ersetzt werden. Von den vier übrigen Kohlenstoffen eines jeden Benzolkernes tragen drei substituirbare Wasserstoffatome, wie die Formeln zeigen; diese drei müssten in der gleichen Stellung sein, wenn nur zwei Isomere möglich sein sollen. Es ist aber keine Anordnung der Bindungen denkbar, bei welcher alle drei mit den gemeinsamen Kohlenstoffatomen und mit jenem des C_4-Restes, welcher keinen Wasserstoff trägt, in gleicher Weise gebunden sind. Ausserdem liesse sich die Oxydation des Naphtalins und seiner Derivate zu Phtalsäure, respective substituirten Phtalsäuren nur unter Annahme einer Wanderung der Wasserstoffe und substituirenden Atomgruppen erklären. Es erübrigen also die Fälle 4 und 5. Die Formel sub 4 erklärt die glatte Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin nicht besonders gut; denn da die Beständigkeit der aromatischen Verbindungen durch die vielfach verketteten einfachen Bindungen erklärt werden soll, liegt auch die Annahme nahe, dass dann nicht beide gemeinsamen Kohlenstoffe mit einem der beiden Reste des Benzolkernes (C_4) verbunden

bleiben würden, sondern dass jeder an jenem festgehalten würde, mit welchem er durch drei Bindungen zusammenhängt, dass also die Spaltung nach der punktirten Linie erfolgen würde. Wenn man übrigens die einzelnen Formeln entwickelt, welche zum Falle 4 gehören, so findet man, dass keine einzige unzweifelhaft nur zwei Monosubstitutionsprodukte liefert.



Was den Fall 5 betrifft, so fordert derselbe, dass in jedem Benzolkern bei der Zusammenfügung zum Naphtalin zwei der im Benzol vorkommenden Bindungen gelöst werden, und zwar an jedem gemeinsamen Kohlenstoffatom je eine. Die Lösung der Bindungen kann auf neun Arten erfolgen. Hievon sind aber sechs Combinationen dadurch ausgeschlossen, dass sie drei durch ihre Bindungsverhältnisse unterschiedene Kategorien von Kohlenstoffatomen enthalten, je nachdem sie an beide, an einen oder an keinen der zwei Kohlenstoffe gebunden sind, welche im Naphtalin den beiden Benzolkernen zugleich angehören. Es sind also nur die drei übrigen Combinationen (Fig. 3, 4, 5) mit dem Umstande vereinbar, dass immer nur zwei isomere Monosubstitutionsproducte des Naphtalins bekannt sind. Mit *A* und *B* sind die beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffe, mit α und β die Stellungen der beiden Monosubstitutionsproducte, mit gestrichelten Linien die wegfallenden Bindungen bezeichnet.

Fig. 3.

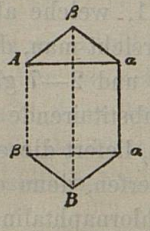


Fig. 4.

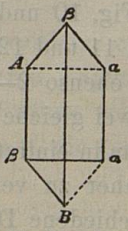
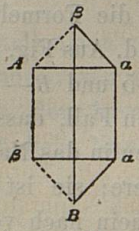


Fig. 5.



Aus Fig. 3 ergibt sich die Naphtalinformel Fig. 6, in welcher noch zwischen den Kohlenstoffen f_1, f_2, f_3, f_4 zwei Bindungen einzuschalten sind. Die Bindungen des einen Benzolkernes sind ausgezogen, die des andern punktirt. Die Einschaltung der zwei

neuen Bindungen ist auf drei Arten denkbar; aber nur, wenn f_1 mit f_3, f_2 mit f_4 gebunden werden, erhält man eine Formel, welche zwei Monosubstitutionsproducte erklärt, während in den anderen zwei Fällen alle Stellungen gleichwerthig würden. Man erhält so die Formel Fig. 7. Eine andere Schreibweise hiefür ist Fig. 8. Die correspondirenden Kohlenstoffe sind in beiden Figuren gleich bezeichnet, die Stellungen der beiden Monosubstitutionsproducte tragen die Indices α und β.

Fig. 6.

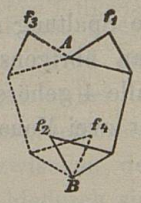


Fig. 7.

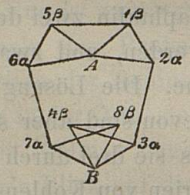


Fig. 8.

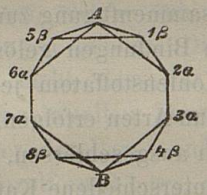


Fig. 9.

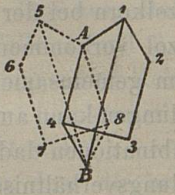


Fig. 10.

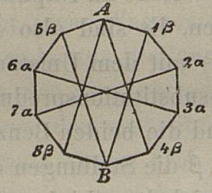


Fig. 11.

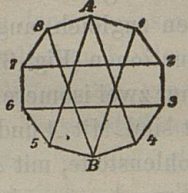


Fig. 12.

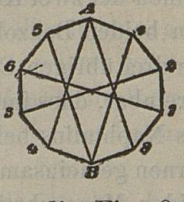


Fig. 4 liefert als Formel des Naphtalins die Fig. 9, in welcher noch zwischen den Kohlenstoffen 2, 3, 6, 7 zwei Bindungen fehlen. Je nachdem man 2 mit 6 oder mit 7 verbindet, erhält man die Formeln Fig. 10 und 11, welche aber offenbar identisch sind. Aus Fig. 10, 11 und 12 ersieht man, dass die Bindungen *A*—5 und *B*— 5, ebenso 2—3 und 2—7 gleichwerthig sind. Für den Fall, dass zwei gleiche substituirende Atome oder Atomgruppen in das Naphtalin eintreten, liefert diese Formel nur sechs Isomere; sie ist daher zu verwerfen, denn es sind acht allem Anschein nach verschiedene Dichlornaphtaline bekannt. [1]

[1] Siehe die Zusammenstellung derselben in Reverdin und Nöltings Schrift: Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Seite 18 und 19.

Aus Fig. 5 folgt die Naphtalinformel Fig. 13, in welcher die zwischen 1, 4, 5, 8 noch fehlenden Bindungen nur in der Art eingeschaltet werden können, dass 1 mit 5, 4 mit 8 verbunden wird, da sonst nur ein Monosubstitutionsproduct erklärbar wäre. Setzt man also diese Bindungen ein, so erhält man Fig. 14, welche Formel nur wenig verschieden ist von Fig. 8.

Fig. 13.

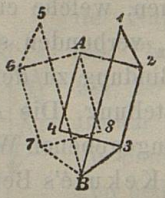
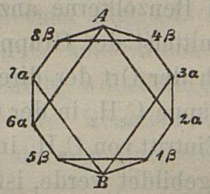


Fig. 14.



Um den Zusammenhang zwischen den so erhaltenen Naphtalinformeln 8 und 14 und der Prismenformel des Benzols (Fig. 15) klarer hervortreten zu lassen, kann man für letztere die Schreibweise der Fig. 16 und 17 gebrauchen, wobei wieder die correspondirenden Kohlenstoffatome gleich bezeichnet sind. Es ist leicht ersichtlich, in welcher Weise Reactionen wie die Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen, seine Oxydation zu Phtalsäure etc. zu erklären sind.

Fig. 15.

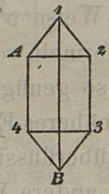


Fig. 16.

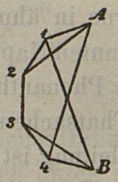
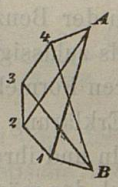


Fig. 17.



Dass die mit α und β bezeichneten Stellen den mit dem gleichen Buchstaben bezeichneten Naphtalinderivaten entsprechen, lässt sich durch denselben Schluss zeigen, den Reverdin und Nölting[1] mit Beziehung auf die gewöhnliche Naphtalinformel zusammengestellt haben.

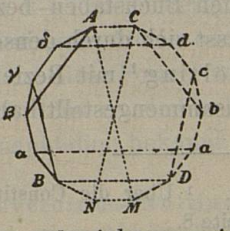
---

[1] Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Seite 8.

II. Formel des Phenanthrens.

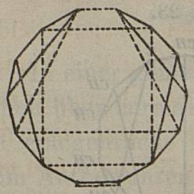
Im Phenanthren sind auf Grund seiner Entstehung aus Stilben, dann aus Diphenyl und Äthylen, ferner wegen der Oxydation zu Diphensäure und der Bildung von Diphenyl aus Phenanthrenchinon zwei Benzolkerne anzunehmen, welche einerseits direct, anderseits mittelst der Gruppe C_2H_2 verbunden sind; in beiden befindet sich der Ort der directen Bindung zu dem der Anlagerung der Gruppe C_2H_2 in der Orthostellung. Die Annahme, dass durch den Eintritt von C_2H_2 in der angegebenen Weise ein dritter Benzolkern gebildet werde, ist nach Kekulé's Benzolformel eine sich von selbst aufdrängende; bei der Prismenformel fällt jede Nöthigung hiezu weg. Da jedoch das Phenanthrenchinon kein Doppelketon ist, sondern die Gruppe $-\overset{|}{\underset{|}{c}}-\overset{|}{\underset{|}{c}}-$ enthält, und weil die Chinongruppe in den (allerdings sehr wenigen) Körpern, in denen sie vorkommt, immer an einen Benzolkern gebunden ist, lässt sich die Annahme eines dritten Benzolkernes auch unter Zugrundelegung der Prismenformel vertheidigen. Entwickelt man unter dieser Annahme, sowie unter der Voraussetzung, dass die Condensation der Benzolkerne in ähnlicher Weise wie bei einer der beiden als zulässig erkannten Naphtalinformeln vor sich geht, alle denkbaren Formeln des Phenanthrens, so genügen nur sehr wenige zur Erklärung der Thatsachen. Ein näheres Eingehen auf diese Formeln und ihre Herleitung ist wohl überflüssig, so lange über die Zahl der möglichen Isomerien und andere Verhältnisse, welche dazu dienen könnten, die richtige Formel zu charakterisiren, nichts bekannt ist; ich führe nur beispielshalber eine an, welche sich durch ihre Symmetrie auszeichnet. Sie wird durch Fig. 18 dargestellt und entspricht der Naphtalinformel Fig. 14. Die Bindungen der beiden Benzolkerne, welche bei der Diphenylbildung erhalten bleiben, sind durch ausgezogene, beziehungsweise gestrichelte Linien bezeichnet, die des dritten Kernes durch

Fig. 18.



punktirte. Die räumliche Anordnung der zum dritten Kerne gehörigen Kohlenstoffe *(B, D, M, N, C, A)* bildet nur eine andere Schreibweise für die Fig. 5, also für einen Benzolkern, in dem zwei Bindungen aufgelöst sind. Durch das Zeichen —.—.—.— sind zwei Bindungen bezeichnet, welche keinem Benzolkern angehören, sondern bei der Condensirung neu eintreten, entsprechend den Bindungen 1—5 und 4—8 in der Naphtalinformel Fig. 14. Die Bildung des Phenanthrens aus Stilben wird durch Fig. 19 dargestellt, wobei die gestrichelten Linien die bei der Reaction wegfallenden, die punktirten die neu eintretenden Bindungen bedeuten.

Fig. 19.



Nimmt man im Phenanthren nur zwei Benzolkerne und die Gruppe —CH=CH— des Stilbens an, so ist die Formel durch Fig. 20 auszudrücken, wofür auch die Schreibweise der Fig. 21 gebraucht werden kann.

Fig. 20.

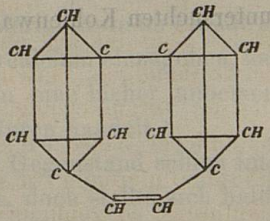
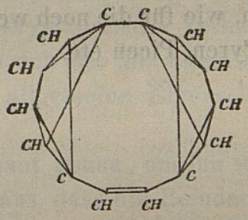


Fig. 21.



Die Frage, ob im Phenanthren zwei oder drei Benzolkerne anzunehmen sind, lässt sich durch synthetische Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit drei condensirten Kernen entscheiden. Je nachdem dann Phenanthren oder andere Kohlenwasserstoffe erhalten werden, ist Fig. 18 oder 21 anzunehmen. Zur Durchführung einer solchen Synthese können vielleicht die noch nicht dargestellten Naphtylbutylene dienen. Wenn es gelingt, mit diesen dieselbe Reaction durchzuführen, welche aus Phenylbutylen Naphtalin liefert, so ist das Ziel erreicht.

III. Formel des Anthracens.

Die Formel des Anthracens (Fig. 22) erleidet durch Einführung der Prismenformel selbst der Form nach keine wesentliche Änderung. Sie kann auch in der Gestalt der Fig. 23 geschrieben werden.

Fig. 22.

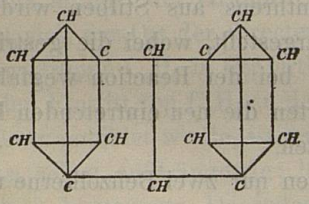
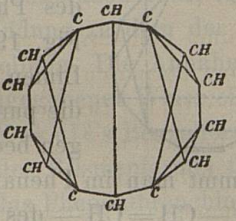


Fig. 23.



Beim Chrysen mangelt es noch an Anhaltspunkten für die Entscheidung der Frage, an welche Stellen im Naphtalinrest die Phenyl- und die C_2H_2-Gruppe eintreten. Es ist daher die Aufstellung einer aufgelösten graphischen Formel ebenso wenig thunlich, wie für die noch wenig untersuchten Kohlenwasserstoffe Idryl, Pyren, Picen etc.

Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren.

Von **Adolf Lieben.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1880.)

In einer gemeinsam mit Herrn Dr. G. Janecek ausgeführten Arbeit über normalen Hexylalkohol und Önanthylsäure haben wir die gelegentliche Beobachtung gemacht, dass Capronaldehyd beim Aufbewahren eine Veränderung erleidet, wodurch er einen höheren Siedepunkt annimmt und die Eigenschaft erlangt, mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung zu liefern. Bei näherer Prüfung überzeugten wir uns, dass die Verbindung neben Chlorcalcium Capronsäure enthält, die offenbar durch Oxydation aus Capronaldehyd entstanden ist, und fanden nun weiter, dass ebenso wie Capronsäure, auch Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure im Stande sind, krystallinische Verbindungen mit Chlorcalcium einzugehen, dass es sich also hier allem Anschein nach, um eine bisher unbemerkte allgemeine Eigenschaft der fetten Säuren handelt.[1]

Der Gegenstand schien interessant genug, um ihn weiter zu verfolgen, doch stellte sich bald heraus, dass die Reindarstellung und Analyse der erwähnten Verbindungen erhebliche Schwierigkeiten bietet, so dass eine Anzahl dahin gerichteter Versuche, die ich theils allein, theils noch in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Janecek ausführte, nicht zum Ziele führten. Nachdem inzwischen Dr. Janecek, mit dem ich die Arbeit gemeinsam unternehmen wollte, vor drei Jahren mein Laboratorium verlassen hat, war ich bemüssigt, die Untersuchung allein durchzuführen und will nun, ehe ich zur Darlegung der erhaltenen Resultate schreite, einige Eigenschaften der zu beschreibenden Verbindungen vorher besprechen und auf die Bedingungen aufmerksam machen, von deren Einhaltung die Richtigkeit der Resultate bei der

[1] Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch., (II), LXXV. Bd., p. 345, auch Liebig's Annalen, 187, p. 132.

Darstellung und Analyse abhängt. Dabei will ich mich vornehmlich auf das Verhalten der Buttersäure zum Chlorcalcium beschränken, das ich eingehend untersucht habe.

1. Die Verbindungen, um die es sich hier handelt, sind schön krystallisirt und können unter Umständen in ziemlich grossen Krystallen erhalten werden, dabei sind sie jedoch ausnehmend hygroskopisch und zerfliessen fast augenblicklich, sobald sie mit der Atmosphäre in Berührung kommen. Selbstverständlich müssen daher alle Manipulationen in Gegenwart gewöhnlicher Luft möglichst vermieden werden und ist es nicht zulässig in der sonst üblichen Weise die Krystalle zwischen Filterpapier auszupressen, um sie von anhängender Mutterlauge zu befreien; denn dabei wird Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen, die Verbindung mehr oder minder zerlegt, und frei gewordene Säure an das Papier abgegeben.

2. Auf Beseitigung der den Krystallen anhängenden, oft ziemlich dickflüssigen, Mutterlauge muss möglichst Bedacht genommen werden, da die Mutterlauge in vielen Fällen eine ganz andere Zusammensetzung hat, als die ausgefallenen Krystalle. Es ist daher nothwendig, die Krystalle auf geeignete Art zu waschen, und zwar lässt sich hiefür zweckmässigerweise nur die Säure verwenden, die selbst einen Bestandtheil der Krystalle bildet, also Buttersäure zum Waschen der Buttersäure-, Capronsäure zum Waschen der Capronsäure-Verbindung u. s. w. Durch andere Lösungsmittel wird Zersetzung der Krystalle herbeigeführt. Übrigens muss auch beim Waschen mit der zugehörigen Säure darauf geachtet werden, dass dieselbe vollkommen trocken ist, und ferner, dass eine genügende Auswaschung durch möglichst wenig Säure erreicht wird, denn die Krystalle sind in der Säure ziemlich löslich.

3. Die gewaschenen Krystalle können von anhängender Säure und Mutterlauge weder durch Erhitzen (wodurch Zersetzung eintritt), noch auch durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk oder einem Gemisch von Kalk und Chlorcalcium befreit werden, denn es verdunstet im letzterem Falle nicht nur die mechanisch-adhärirende, sondern auch (wenigstens theilweise) die der Verbindung angehörende Säure, sowie das eventuell der Verbindung angehörende Krystallwasser. Einen Zeitpunkt,

in welchem die anhängende Säure abgedunstet, die krystallinische Verbindung aber noch intact geblieben ist, gibt es nicht.

Da anderseits ein Auspressen der Krystalle zwischen Filterpapier aus den sub 1 angegebenen Gründen nicht wohl thunlich ist, so habe ich mich zum Absaugen der mittelst Säure gewaschenen Krystalle poröser Thonplatten bedient, die über Schwefelsäure unter einer wohlschliessenden Glocke lagen und schon vor Aufnahme der Krystalle getrocknet worden waren. Nach etwa zweitägigem Liegen auf der Thonplatte wurden die vollständig trockenen Krystalle möglichst rasch in eine Flasche mit gutschliessendem Glasstöpsel übertragen, die dann geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde. Bei der Operation des Übertragens in die Flasche, wie rasch man sie auch ausführen mag, lässt sich freilich die Berührung mit der Atmosphäre und daher das Anziehen von etwas Feuchtigkeit nicht ganz vermeiden. Der dadurch entstehende Fehler ist jedoch gering, besonders wenn man mit einigermassen erheblichen Mengen Substanz arbeitet, auf die sich die angezogene Feuchtigkeit vertheilt.

Die vorstehend sub 1, 2, 3 besprochenen Vorsichtsmassregeln beziehen sich auf die Behandlung der bereits als rein vorausgesetzten Verbindung, um dieselbe von der Mutterlauge zu trennen und in den Zustand zu bringen, der für Vornahme der Analyse erforderlich ist. Es wird jedoch gut sein, auch über die Darstellung solcher Verbindungen einige Bemerkungen vorauszuschicken.

Wenn man eine Stange frisch geschmolzenen Chlorcalciums in eine fette Säure taucht, so erscheinen nach einiger Zeit Kryställchen, theils an der Stange, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit, die allmälig eine dickliche Consistenz annimmt. Manchmal hüllt sich auch die Stange in weisse Krusten, die sich leicht abbröckeln. Trägt man gepulvertes Chlorcalcium in eine fette Säure ein, so zeigt sich eine sehr merkliche Wärmeentwicklung, das Pulver backt zu einem Krystallkuchen zusammen, der beim Umschütteln und namentlich bei Digestion in gelinder Wärme zu einer voluminösen Masse zerfällt, die sich nur langsam als Schlamm zu Boden setzt, während ein Theil davon in der überschüssigen Säure sich löst, und ihr eine dickliche Consistenz ertheilt.

Die so durch unmittelbare Wechselwirkung von Chlorcalcium und Säure erhaltene Verbindung ist zur Analyse nicht geeignet, weil keine Garantie geboten ist, dass nicht unverändertes Chlorcalcium der Verbindung beigemischt ist.

Es liegt nahe, diese Schwierigkeit dadurch zu beseitigen, dass man die Löslichkeit der Verbindung in überschüssiger Säure benützt, um dann aus einer derartigen Lösung Krystalle von homogener Beschaffenheit zu gewinnen. Bekanntlich gibt es zwei Wege, um letzteres zu erreichen. Man kann den gelösten Körper durch Herstellung einer Temperatur, bei der er minder löslich ist, oder durch Verdunstung des Lösungsmittels zur Krystallisation bringen. Beide Wege habe ich betreten, beide führen scheinbar zum Ziel, — aber die schön krystallisirenden Producte, die dabei erhalten werden, sind nicht nur unter einander gänzlich verschieden, sondern, wie ich darthun werde, auch bestimmt verschieden von dem Körper, der in der Lösung enthalten ist.

Was zunächst die Krystalle anlangt, die sich ausscheiden, wenn eine in lauer Wärme hergestellte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure (um Zersetzung möglichst hintanzuhalten, wurde dabei die Temperatur von 40° als Maximum nie überschritten) einer niedrigen Temperatur durch längere Zeit ausgesetzt wird, so haben zahlreiche Versuche ergeben, dass dieselben stets Wasser enthalten, und zwar ist dies Wasser entweder als Verunreinigung in den angewandten Materialien enthalten gewesen, oder aber es ist in die mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche in Zeit von Wochen oder Monaten allmälig aus der Atmosphäre hineindiffundirt. In der That, wenn man wasserfreies Chlorcalcium in vollkommen trockener Säure bei einer Temperatur von etwa 36° auflöst und die Lösung nicht nur in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt, sondern die Vorsicht gebraucht, diese Flasche in eine Chlorcalcium enthaltende Dose zu stellen, so scheiden sich bei der Abkühlung auf 0° und selbst bei mehrwöchentlichem Stehen, während diese niedrige Temperatur constant erhalten wird, gar keine Krystalle aus. Lässt man dagegen die geschlossene Flasche ausserhalb des Exsiccators an der Luft stehen, so bilden sich früher oder später, in der Regel nur äusserst langsam, (wahrscheinlich je nach dem schlechteren oder besseren Verschluss der Flasche) Krystalle in der Lösung, und

zwar oft schöne und ziemlich grosse Krystalle, die jedoch stets neben Chlorcalcium und Buttersäure auch Wasser enthalten. Die Frage, ob diese Krystalle eine bestimmte ternäre Verbindung darstellen, die Wasser als wesentlichen Bestandtheil enthält, oder ob sie als Gemenge von Chlorcalciumhydrat mit Chlorcalciumbuttersäureverbindung zu betrachten sind, wird später abgehandelt und dadurch der experimentelle Beweis für das Bestehen der wasserhaltigen ternären Verbindung erbracht werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass, wie sich aus Vorstehendem ergibt, die Lösungen im höchsten Grade hygroskopisch sind, und ferner, dass es nicht gelingt, aus ihnen durch blosse Temperaturdifferenz Krystalle auszuscheiden, wofern für strengen Ausschluss von Feuchtigkeit gesorgt ist.

Der zweite Weg, um aus der Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure die gesuchte Verbindung in Krystallen abzuscheiden, führt dahin, das Lösungsmittel durch Verdunstung zu entfernen.

An Abdestilliren der Buttersäure ist natürlich hier nicht zu denken, denn in diesem Falle tritt Zerlegung des gelösten Chlorcalciums ein, und neben Buttersäure geht reichlich Chlorwasserstoff in das Destillat über. Dagegen durfte man erwarten, durch allmälige Verdunstung der Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur die darin gelöste Verbindung zu erhalten, vorausgesetzt, dass der Zutritt von Feuchtigkeit während der ganzen Operation sorgfältig verhütet wurde. In der That gewinnt man in dieser Weise Krystalle; dieselben zeigen jedoch eine ganz andere Zusammensetzung als diejenigen, die nach dem früher beschriebenen Verfahren erhalten werden. Sie sind wasserfrei und enthalten ausser Chlorcalcium und Buttersäure auch noch Calciumbutyrat, das einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung bildet. Dieses Calciumbutyrat kommt nicht etwa von den kleinen Mengen Kalk her, die das Chlorcalcium als Verunreinigung zu enthalten pflegt, sondern stammt, wie Versuche gezeigt haben, von einer Zerlegung des Chlorcalciums her, die schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, aber nur dann von Bedeutung ist, wenn in dem abgeschlossenen Raum, in welchem die Buttersäurelösung des Chlorcalciums aufgestellt ist, ein absorbirendes Agens zugegen ist, das den Chlorwasserstoff in dem Maasse, als er neben Calciumbutyrat entsteht, aufzunehmen vermag. Im anderen Falle, d. h.

REGISTER.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Andreasch, Rudolf: Eine neue Synthese des Sulfhydantoïns. 442.
— Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure. 446.
— und Rich. **Maly,** siehe Maly und Andreasch.

B.

Barth, L.: Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols. 869.
— Notiz über Mononitropyrogallol. 882.
— und J. **Herzig:** Über Mesitylendisulfosäure. 807.
— und M. **Kretschy:** Untersuchungen über das Picrotoxin. 99.
Bauer, A. und M. **Gröger:** Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$. 509.
Benedikt, Rudolf: Über Dibromhydrochinon. 345.
— Über Bromoxylderivate des Benzols. 349.
— und P. **Weselsky,** siehe Weselsky und Benedikt.
Bernheimer, Oscar: Zur Kenntniss der Röstproducte des Caffee's. 456.
Bötsch, K.: Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub. *a)* Drachenblut. 609. *b)* Guajakharz. 615.
— Zur Kenntniss der Saligeninderivate. 621.
Brezina, A.: Krystallografische Bestimmung des isocinchomeronsauren Ammons. 10.
— Kryst. Best. der Platindoppelverbindungen der Nicotinsäure. 17 u. 44.
— Kryst. Best. der salzsauren Isonicotinsäure. 31.
— und deren Platindoppelverbindung. 33 u. 42.
— Kryst. Best. des Pyrocolls. 282.
— Kryst. Best. der Carbopyrrolsäure. 286.
— Kryst. Best. des Carbopyrrolamids. 289.
— Kryst. Best. des phenolorthosulfosauren Kaliums mit zwei Mol. Krystallwasser. 666—667.
— Kryst. Best. der α-Sulfocinchoninsäure. 847—848.
— Kryst. Best. des Ammon- und Baryumsalzes der α-Sulfocinchoninsäure. 850, 852—853.
— Kryst. Best. der salzsauren α-Oxycinchoninsäure. 860—861.
— Kryst. Best. des Äthylammoniumplatincyanürs. 901.

Brezina, A.: Kryst. Best. des Diäthylammoniumplatincyanürs. 902.
— Kryst. Best. des Triäthylammoniumplatincyanürs. 903—904.
— Kryst. Best. des Anilinplatincyanürs. 904—905.
— Kryst. Best. des Paratoluidinplatincyanürs. 905.
— Kryst. Best. des α-Naphtylaminplatincyanürs. 905 — 906.
Brunner, C. und C. **Senhofer,** siehe Senhofer und Brunner.

C.

Ciamician, G. L.: Zur Kenntniss des Aldehydharzes. 193.
— Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe (Vorläufige Mittheilung). 624.
— Spectroscopische Untersuchungen. 631.
— und H. **Weidel,** siehe Weidel und Ciamician.
Cobenzl, Albert: Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure. 670.
— und H. **Weidel,** siehe Weidel und Cobenzl.

D.

Ditscheiner, L.: Kryst. Best. des Tetrabromphenolbrom. 362.
— Kryst. Best. des Hexabromphenol. 364.
— Kryst. Best. des Hexabromresorcins. 366.
Donath, Eduard: Methode zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd. 785.
— Trennung des Silbers, insbesondere von Blei. 789.
Dumreicher, Oscar, Freih. v.: Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen. 724.

E.

Eder, J. M.: Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen. 137.
— Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker. 140.
— Beiträge zur Photochemie des Bromsilbers. 327.
— Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte. 755.
— Über einige Eigenschaften des Bromammoniums. 948.
— und E. **Valenta:** Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze. 763.
Etti, C.: Über die Gerbsäure der Eichenrinde. 262.
Exner, Franz: Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente. 56.

F.

Fleischl, E., v.. Giftwirkung des Picrotoxins. 132.
— Giftwirkung des (neuen) Picrotoxins. 134.

REGISTER.